

Münzmetallkomplexe mit sekundären Bindungen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Birte Ahrens
aus Helmstedt

1. Referent:	Prof. Dr. P. G. Jones
2. Referent:	Prof. Dr. A. Blaschette
eingereicht am:	17. Dezember 1998
mündliche Prüfung (Disputation):	25. Februar 1999
	1999

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Veröffentlichungen

P. G. Jones und B. Ahrens: Gold(I) Complexes with Amine Ligands, I. A Novel Stoichiometry for Chlorogold(I) Complexes: Structure of $L_4Au_3Cl_3$ (L = Pyrrolidine). *Chem. Ber./Recueil* **130** (1997) 1813–1814.

B. Ahrens und P. G. Jones: A New Modification of Bis(diphenylphosphino)methane Diselenide. *Acta Cryst.* **C53** (1997) 1852–1854.

B. Ahrens und P. G. Jones: Bis[μ -methylenebis(diphenylphosphine)-*P:P'*]disilver(I) Diperchlorate Bis(dichloromethane) Solvate. *Acta Cryst.* **C54** (1998) 16–18.

P. G. Jones und B. Ahrens: Structural characterisation of cyclohexylamine hemihydrochloride. *Eur. J. Org. Chem.* (1998) 1687–1688.

P. G. Jones und B. Ahrens: Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden, II. (Methylpyridin)-Komplexe von Gold(I). *Z. Naturforsch.* **53b** (1998) 653–662.

P. G. Jones und B. Ahrens: Bis(diphenylphosphino)methane and related ligands as hydrogen bond donors. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 2307–2308.

P. G. Jones und B. Ahrens: Gold(I) complexes with amine ligands. 3. Competition between aurophilic and hydrogen bonding interactions in dimeric species. *New J. Chem.* (1998) 1041–1042.

Tagungsbeiträge

B. Ahrens und P. G. Jones: Sekundäre Bindungen in Gold(I)-Amin Komplexen. KSAM-Workshop, Paderborn **1998** (Poster).

Meinen Eltern und Klaus

Ich danke Herrn Prof. Dr. P. G. Jones für die interessante Themenstellung und seine vortreffliche und stets humorvolle Betreuung, die großzügige Bereitstellung finanzieller Mittel und ausgezeichneter Arbeitsmöglichkeiten sowie die ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Sekundäre Bindungen in Kristallen	1
1.2 Supramolekulare Chemie	2
1.3 Wasserstoffbrückenbindungen	4
1.4 d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen und relativistische Effekte	9
1.5 Aspekte der Gold(I)-Chemie	15
1.6 Bestimmung von sekundären Bindungen im Kristall	17
1.7 Problemstellung und Gliederung	19
2. Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden	21
2.1 Darstellung und Eigenschaften	21
2.2 Gold(I)-Komplexe mit aromatischen Aminliganden	32
2.3 Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden des Typs R_2NH	46
2.4 Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden des Typs RNH_2	67
2.5 Weitere Aminliganden	71
3. Disulfonylamide als Gegenionen in Gold(I)-Komplexen	73
3.1 Darstellung und Eigenschaften	73
3.2 Komplexe mit Bis(amin)gold(I)-Kationen	76
3.3 Molekulare Komplexe mit Tetrahydrothiophen	95

4. Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)methan als Struktureinheit	115
4.1 Darstellung und Eigenschaften	115
4.2 Fünfgliedrige Ringe	120
4.3 n-Gliedrige Ringe mit $n \geq 8$	132
4.4 Eine neue Modifikation von dppmSe_2	136
5. Sonstige Strukturen	139
5.1 Liganden	139
5.2 Edukte	146
6. Zusammenfassende Betrachtung	153
6.1 Zusammenfassende Diskussion der Strukturen	153
6.2 Zusammenfassung und Ausblick	156
7. Experimenteller Teil	159
7.1 Allgemeine Angaben	159
7.2 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 2	163
7.3 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 3	182
7.4 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 4	190
7.5 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 5	199
8. Literaturverzeichnis	201
9. Anhang	213
9.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	213
9.2 Verzeichnis der numerierten Verbindungen	214
9.3 Kristallographischer Anhang	218

[..] I insist on happy endings; I would insist on happy beginnings, too, but that's not necessary because all beginnings are intrinsically happy [..]. Middles are a problem.

Nora Ephron, *Heartburn*

1. Einleitung

1.1 Sekundäre Bindungen in Kristallen

Mit sekundären Bindungen in Kristallen werden diejenigen interatomaren Abstände bezeichnet, die länger als eine kovalente Bindung sind, aber kurz genug, um auf Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Atomen hinzudeuten. Für den oberen Grenzwert orientiert man sich an der Summe der van-der-Waals-Radien^[1] der beteiligten Atome, geht gegebenenfalls aber auch darüber hinaus.

Sind die sekundären Bindungen intermolekular ausgebildet, so wird durch die dadurch erfolgte Verknüpfung der Moleküle eine Sekundärstruktur aufgebaut. Dabei kann es sich um isolierte Oligomere handeln (im einfachsten Fall Dimere) oder um Polymere. Die Polymere wiederum können eindimensional (Ketten), zweidimensional (Schichten) oder dreidimensional aufgebaut sein.

Schon 1927 ging PFEIFFER^[2] auf die Assoziation von Molekülen durch Nebenvaleanzbindungen ein, von WOLF^[3] wurde 1937 für solche Assoziationsverbindungen am Beispiel der Essigsäure der Begriff „Übermolekül“ eingeführt. Die Übermoleküle stehen im Mittelpunkt der supramolekularen Chemie, deren Konzept im folgenden erläutert wird.

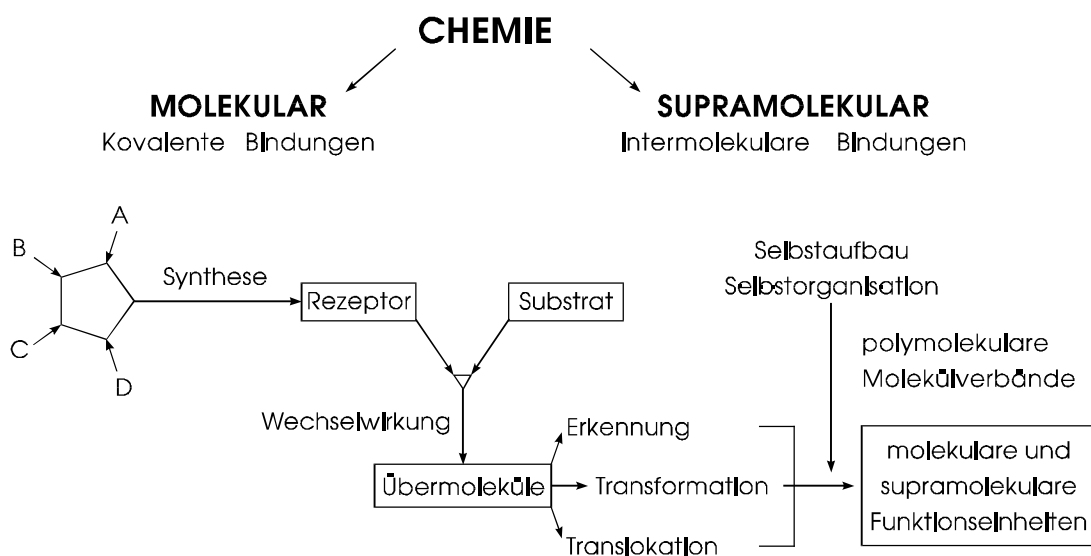


Abb. 1 Schematische Erläuterung zur supramolekularen Chemie [4]

1.2 Supramolekulare Chemie

Der Begriff der supramolekularen Chemie wurde 1978 von LEHN^[4] geprägt und bezeichnet die „Chemie jenseits des Moleküls“.

Das Ziel der supramolekularen Chemie besteht darin, Kontrolle über die zwischenmolekularen Kräfte zu erlangen und diese gezielt für die Synthese neuartiger Übermoleküle einzusetzen – entsprechend der Synthese neuer Moleküle mittels kovalenter Bindungen.

Von supramolekularer Chemie spricht man dann, wenn aus der Zusammenlagerung von zwei oder mehr chemischen Spezies eine organisierte komplexe Einheit hervorgeht, die durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten wird.

Die systematische Erforschung der Übermolekülbildung begann 1967 durch PEDERSEN^[5] mit der Entdeckung der Kronenether und ihrer Fähigkeit, Alkalimetallionen zu komplexieren.

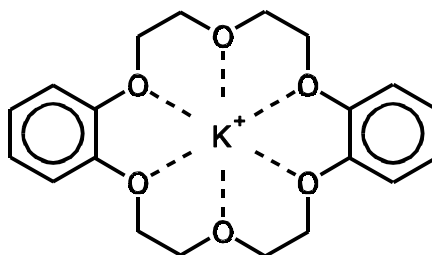


Abb. 2 Dibenzo[18]krone-6, der erste synthetisierte Kronenether [5], dargestellt mit komplexiertem Kaliumion

Übermoleküle, bei denen ein Molekül oder Atom (das Substrat) in ein anderes Molekül (den Rezeptor) eingelagert wird, bezeichnet man auch als Wirt-Gast-Komplexe.^[6] Wird das Gastmolekül in die Kristallstruktur des Wirtes eingelagert, so erhält man ein Clathrat.^[7]

Im Rahmen der supramolekularen Chemie liegt der Schwerpunkt der Forschung auf drei Funktionen: Der molekularen Erkennung, der Transformation und der Translokation (s. Abb. 1).

Unter **molekularer Erkennung** versteht man die Eigenschaft der Rezeptormoleküle, selektiv Substratmoleküle zu binden. Dieses Prinzip wurde schon 1894 von FISCHER^[8] erkannt und von ihm als „Schlüssel-Schloß-Theorie“ formuliert, als er die Wirkung von Enzymen auf Zucker untersuchte.

Unter **Transformation** faßt man diejenigen supramolekularen Reaktionen zusammen, bei denen das Rezeptormolekül noch funktionelle Gruppen trägt und so das Substrat zur Reaktion bringen kann, entweder mit dem Rezeptormolekül selbst oder mit anderen Substratmolekülen; das Vorbild für diese abiotischen Transformationen sind Reaktionen, die durch Enzyme gesteuert werden.^[4]

Mit **Translokation** schließlich werden Transportvorgänge beschrieben, bei denen die Bildung von Übermolekülen ausgenutzt wird; ein wichtiges Beispiel hierfür ist der Ionentransport durch Membranen.^[9]

Im Rahmen der Funktionen der supramolekularen Chemie bilden sich die Übermoleküle aus in Lösung vorliegenden Rezeptor- und Substratmolekülen; für die Funktion der Translokation ist das Vorliegen der Übermoleküle in Lösung essentiell.

Daraus folgt die Möglichkeit, z.B. durch Aufnahme von NMR-Spektren das Vorliegen von Übermolekülen nachzuweisen.^[10] Wenn sich ein Übermolekül durch Wasserstoffbrücken bildet, so ist die zu messende chemische Verschiebung abhängig von der Konzentration der Substrat- und Rezeptormoleküle, korreliert also mit der Bildungswahrscheinlichkeit des Übermoleküls. Dies ist nicht der Fall, wenn es an Stelle der Wasserstoffbrückenbindung zu einem Protonenübergang kommt.

Durch die supramolekulare Chemie ist bei den Kristallstrukturbestimmungen die Aufmerksamkeit für das Auftreten von sekundären Bindungen erhöht worden. Neben dem „Standardprogramm“^[11] – der Identifizierung der Substanz, der Bestimmung exakter interatomarer Abstände und Winkel, der absoluten Struktur bei azentrischen Strukturen und, bei einer enantiomerenreinen Verbindung, der Bestimmung der absoluten Konfiguration – wird nun auch verstärkt nach möglichen sekundären Bindungen gesucht. In Betracht kommen hier vor allem Wasserstoffbrückenbindungen,

die zumindest in der Form $D-H\cdots A$ (D = Donor, A = Akzeptor, z.B. $N-H\cdots Cl$) mittlerweile halbautomatisch bestimmt werden können¹. Des weiteren wird vor allem auf weich-weich-Kontakte^[12] geachtet, z.B. $Se\cdots Se$ oder $I\cdots I$,^[13] sowie auf $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkungen zwischen Metallatomen (s. Kap. 1.4).

Durch diese Wechselwirkungen kommt es zur Ausbildung von bestimmten Motiven in der Kristallstruktur, die man als Übermoleküle (bei isolierten Motiven, z.B. der Bildung von Dimeren) oder polymolekulare Molekülverbände bezeichnen könnte (bei Mustern, die sich durch den gesamten Kristall fortsetzen, z.B. Ketten oder Schichten). Nach DUNITZ^[14] könnte man sogar jeden Kristall als Übermolekül ansehen, wenn man den Kristallisationsprozeß als supramolekularen Selbstaufbau durch molekulare Erkennung deutet.

Es sollte dabei aber berücksichtigt werden, daß die molekulare Erkennung meistens zwischen unterschiedlichen Molekülen bzw. Teilchen stattfindet (z.B. die Komplexierung bestimmter Alkalimetallionen durch Kronenether, s. Abb. 2). Molekülkristalle hingegen bilden sich in der Regel nur aus einer Molekülsorte, die Erkennung muß also zwischen gleichen Teilchen stattfinden. Die in Molekülkristallen zu findenden sekundären Bindungen sind häufig in Lösung nicht mehr nachzuweisen. In diesen Fällen sollten Kristalle dann nicht als Übermoleküle interpretiert werden.

1.3 Wasserstoffbrückenbindungen

1.3.1 Übersicht

Das Konzept der Wasserstoffbrückenbindung wurde Anfang dieses Jahrhunderts entwickelt,^[15] um ungewöhnliche physikalische Eigenschaften von Stoffen mit N-H- oder O-H-Gruppen zu erklären, wie z.B. den hohen Siedepunkt von Wasser oder den geringen Schmelzpunkt von *o*-Nitrophenol.^[16]

1 z.B. Programm SHELXL-97, Befehl HTAB (vgl. [203])

Der Begriff der „Wasserstoffbrücke“ geht auf LATIMER, RODEBUSH^[17] und HUGGINS^[18] zurück, durch PAULING wurde das Konzept allgemein bekannt.^[19]

Nach PAULING (1939) sind Wasserstoffbrücken elektrostatischer Natur, sie bilden sich nur zwischen stark elektronegativen Atomen. Diese Definition wurde im Laufe der Zeit verändert. PIMENTEL und MCCLELLAN^[20] (1960) sehen eine Wasserstoffbrücke immer dann als vorhanden an, wenn zum einen ein Hinweis auf eine Wasserstoffbrücke existiert (z.B. Assoziation oder Chelatbildung). Zum anderen muß der Nachweis erbracht sein, daß die neue Bindung A-H...B eindeutig über das an A gebundene Wasserstoffatom verläuft. ZEEGERS-HUYSKENS und HUYSKENS^[21] (1991) schließlich sehen Wasserstoffbrücken als spezifische Wechselwirkungen auf der Grundlage von Kohäsionskräften, durch die die eigentliche Bindung zwischen Wasserstoff und einem elektronegativeren Atom geschwächt wird.

Auf Paulings Definition gründete sich die Vorgehensweise, in erster Linie nur Wasserstoffbrücken mit N-H- und O-H-Gruppen als Donor und N, O, X (X = Halogen) als Akzeptor zu betrachten. Kontakte, die von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff ausgehen, wurden als reine van-der-Waals-Wechselwirkungen betrachtet und nicht als Wasserstoffbrücken akzeptiert.^[22] Mittlerweile wurde jedoch belegt, daß gerade diese letztgenannten, schwächeren Wasserstoffbrücken einen nicht unerheblichen Einfluß in der Biochemie^[15] und auf die Packung von Molekülen im Kristall haben.^[23]

Unter Einbeziehung dieser nichtkonventionellen Wasserstoffbrücken erscheint es folglich nicht mehr sinnvoll, Wasserstoffbrücken auf eine bestimmte Länge zu beschränken (ein übliches Kriterium ist die Summe der van-der-Waals-Radien), da der Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung im Gegensatz z.B. zur Dispersion nur langsam mit dem Abstand abnimmt (r^{-1} bzw. r^{-6}).

Im allgemeinen sind schwächere Wasserstoffbrücken deutlich länger und nicht so gerichtet wie die klassischen Wasserstoffbrücken nach PAULINGs Definition, was sich in einer geringeren Korrelation der Brückenlänge zum Winkel am Wasserstoffatom bemerkbar macht. Auch zeigt die Winkelverteilung nur noch einen schwachen Trend zur

Linearität (nach durchgeführter „Kegelkorrektur“),^[24] ² bei reinen van-der-Waals-Kontakten sind die auftretenden Winkel nahezu gleichverteilt.^[25]

Wasserstoffbrückenbindungen können drei Typen zugeordnet werden:^[26]

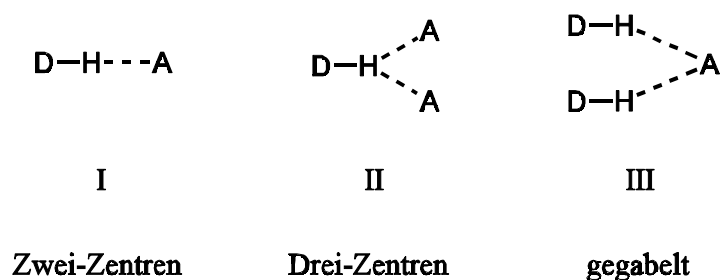


Abb. 3 Die drei Grundtypen der Wasserstoffbrücke: Der Typ der Drei-Zentren-Brücke schließt Mehr-Zentren-Brücken mit ein, hier sind die Winkel am Wasserstoff deutlich kleiner als bei den anderen Brückentypen. Der Typ der gegabelten Brücke schließt die Möglichkeit weiterer Kontakte des Akzeptors mit ein.

Je stärker die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Molekülen sind, desto wahrscheinlicher ist die Bildung eines bestimmten Motivs in der Kristallstruktur. Durch Auswahl der geeigneten Verbindungen, z.B. der Donor- und Akzeptorgruppen für Wasserstoffbrückenbindungen, lassen sich die Motive in kleinen Bereichen steuern und zum Aufbau von Kristallstrukturen nutzen.^[27] Dies zeigte auch eine Untersuchung zur Wahrscheinlichkeit der Bildung bestimmter zyklischer Motive bei bimolekularen Wasserstoffbrücken $D-H \cdots A$ ($D, A = N$ oder O).^[28]

Um die daraus resultierenden Strukturparameter besser vergleichen zu können, werden die gefundenen Motive mit Hilfe der von ETTER^[29] entwickelten und von BERNSTEIN und DAVIS^[30] ausgebauten Graphentheorie klassifiziert.

Im folgenden wird eine kurze Einführung in die Graphentheorie der Wasserstoffbrückenbindungen gegeben, die Analyse von Wasserstoffbrückenmustern erfolgt in den strukturellen Kapiteln 2 bis 5.

² Bei der „Kegelkorrektur“ wird die Verteilung der gefundenen Winkelbeträge entsprechend der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Betrages korrigiert, der Korrekturfaktor ist $(\sin \varphi)^{-1}$.

1.3.2 Graphensätze

Das zugrundeliegende Prinzip zur Ermittlung der Graphensätze liegt im Erkennen von Motiven und den daraus resultierenden Mustern. Werden in zwei zu vergleichenden Strukturen gleiche Muster erkannt, so erhält man nach der graphentheoretischen Analyse dieselben Graphensätze (allerdings nicht zwingend auf demselben Niveau, s.u.).

Zur Auswahl stehen vier Motive, denen jeweils ein Bezeichner (Designator, **G**) zugeordnet wird: diskretes Muster (**D**), Kette (**C**), Ring (**R**) und intramolekulares Muster (**S**). Für jedes Motiv wird die Anzahl der beteiligten Donor- (**d**) und Akzeptoratome (**a**) bestimmt sowie die Gesamtzahl (**n**) der das Motiv bestimmenden Atome. Aus diesen Elementen wird das beschreibende Symbol (**Deskriptor**) für das betrachtete Motiv zusammengesetzt: $\mathbf{G}_d^a(\mathbf{n})$. Die Gesamtheit der Deskriptoren bildet den Graphensatz, **n** bezeichnet den Grad des Graphensatzes.

Bei Strukturen mit nur einer Art von Wasserstoffbrücken, d.h. wenn in der asymmetrischen Einheit nur ein an Wasserstoffbrücken beteiligtes Wasserstoffatom und nur ein Akzeptoratom vorliegt, ist die Ermittlung des Graphensatzes einfach (s. Abb. 4).

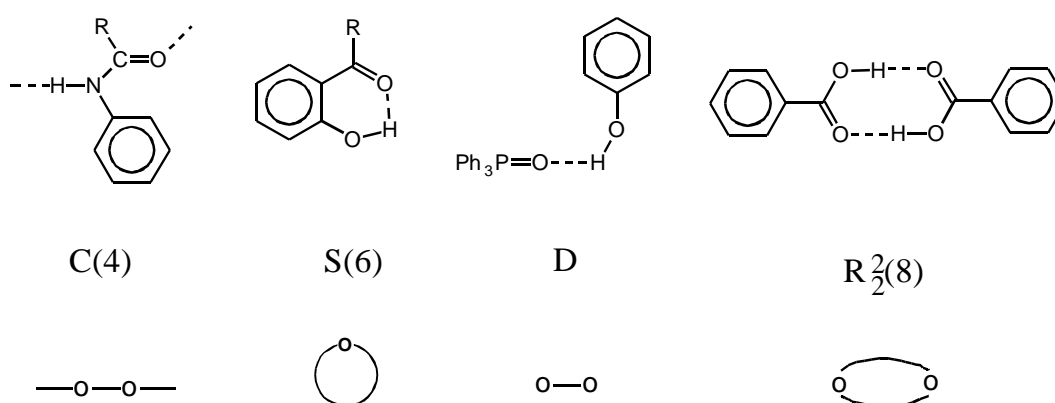


Abb. 4 Die vier Motivmöglichkeiten bei einer D-H-Gruppe in der asymmetrischen Einheit [30], mit Repräsentation der zugehörigen Graphen (unten)

Sind in der asymmetrischen Einheit mehrere Donor- und Akzeptorgruppen vorhanden, so ermittelt man für jede kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrücke einen Deskriptor durch Analyse des gebildeten Motivs.³ Die Aneinanderreihung dieser Deskriptoren bildet dann den unitären Graphensatz \mathbf{N}_1 ($N = \text{Niveau}$). Durch die Analyse von Motiven, die aus unterschiedlichen Wasserstoffbrücken zusammengesetzt sind, erhält man die Deskriptoren höheren Niveaus, d.h. bei zwei beteiligten Wasserstoffbrücken a und b erhält man den binären Graphensatz $\mathbf{N}_2(a, b)$, usw.

Lassen sich a und b unterschiedlich kombinieren, so erhält man für den gleichen Satz Wasserstoffbrücken für jede Kombinationsmöglichkeit einen binären Graphensatz. Von diesen wird der Graphensatz mit kleinstem Grad n als „elementar“ bezeichnet, alle anderen als „komplex“.

Zwei Muster sind identisch, wenn auf allen Niveaus die Graphensätze gleich sind. Findet man bei zwei Strukturen gleiche Graphensätze auf unterschiedlichen Niveaus $\mathbf{N}_i, \mathbf{N}_k$ mit $i = 2k$, so spricht man von formaler Identität. Als Beispiel sei hier die Polymorphie des Amobarbitals genannt (s. Abb. 5), das in Form I mit einem Molekül in der Elementarzelle vorliegt, in Form II mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen. Hier ist der unitäre Graphensatz von Form I gleich dem binären Graphensatz von Form II, die Strukturen sind also formal identisch.

3 Ein Motiv wird durch die Wasserstoffbrücke in der asymmetrischen Einheit und den dazu symmetrieäquivalenten Wasserstoffbrücken gebildet.

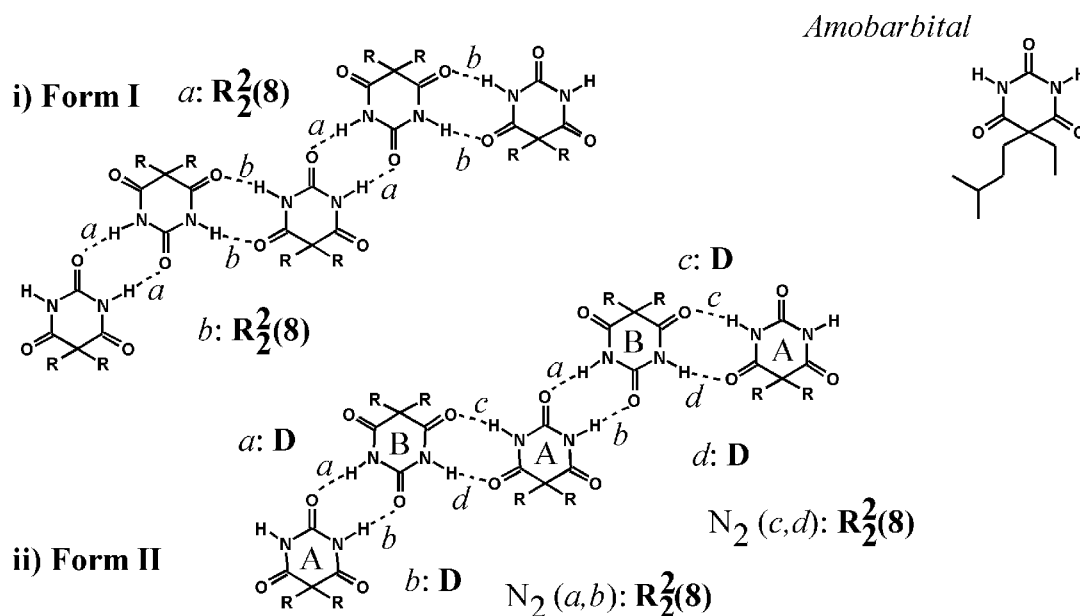


Abb. 5 Die zwei Formen des Amobarbitals mit den daraus entwickelten Graphensätzen [30]:
 Form I: Motive des ersten Niveaus, $N_1 = R_2^2(8)R_2^2(8)$, $N_2 = C_2^2(10)$
 Form II: Motive des ersten und zweiten Niveaus, $N_1 = DDDD$, $N_2 = R_2^2(8)R_2^2(8)$,
 A und B bezeichnen die verschiedenen Moleküle in der asymmetrischen Einheit

1.4 d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen und relativistische Effekte

In den Strukturen von Münzmetallkomplexen werden häufig sekundäre Bindungen unter Einbeziehung der Münzmetalle gefunden. Dabei kann es sich zum einen um Metall-Metall-Kontakte handeln, zum anderen um Kontakte des Metalls zu anderen elektronenreichen Atomen, z.B. Halogenatomen. Bei Kupfer und Silber treten häufig Kontakte der Art $M \cdots X$ (M = Metall, X = Cl, Br, I) auf, in Goldkomplexen überwiegen die $Au \cdots Au$ -Kontakte. Diese Eigenschaft des Goldes, mit Vorliebe Metall-Metall-Wechselwirkungen einzugehen, wurde von SCHMIDBAUR „Aurophilie“^{[31], 4} genannt. Die Stärke dieser Wechselwirkungen wurde für einige Verbindungen durch temperaturabhängige NMR-Messungen bestimmt, sie liegt im Bereich 29 bis 46 kJ/mol und damit in der Größenordnung von Wasserstoffbrückenbindungen.^[32]

4 SCHMIDBAUR selbst benutzt sowohl „Auriophilie“^[31 c] als auch „Aurophilie“^[31 a, b]. Da in letzterem die Herleitung von aurum, lat. Gold, deutlicher ist und auris, lat. Ohr, in ersterem Begriff zu Zweideutigkeiten führen könnte, wird der Begriff Aurophilie bevorzugt.^[32]

Erste Erklärungsversuche postulierten eine Hybridisierung der 5d/6s/6p-Atomorbitale.^[33] Diese Deutung konnte durch *ab-initio*-Berechnungen nicht bestätigt werden. In diesen Rechnungen wurde aber deutlich, daß bei Gold der Einfluß der relativistischen Effekte nicht zu vernachlässigen ist.^[32] PYYKKÖ *et al.* führten Berechnungen mit unterschiedlichen Methoden durch und sahen sich durch die Ergebnisse darin bestärkt, die Au...Au-Wechselwirkungen als durch relativistische Effekte verstärkte Korrelationseffekte zu deuten; d.h. nur bei Rechnungen unter Einbeziehung sowohl der relativistischen als auch der Korrelationseffekte wurden Bindungslängen erhalten, die mit denen durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen vergleichbar waren.^[34] Die d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkung beruht demnach zu einem großen Teil auf den zwischen den Metallatomen wirkenden Dispersionskräften,^[35] da diese Kräfte in den Berechnungen erst auftauchen, wenn unter Einbeziehung der Korrelation gearbeitet wird, im Gegensatz zu den elektrostatischen, Induktions- und Austausch-Repulsionskräften.^{[32], [35]}

Relativistische Effekte treten bei allen Elementen auf, deutlich bemerkbar wird ihr Einfluß erst bei Elementen mit hohen Ordnungszahlen ($Z > 40$)^[36], bei Gold ($Z = 79$) erreicht ihr Einfluß ein lokales Maximum (s. Abb. 6).

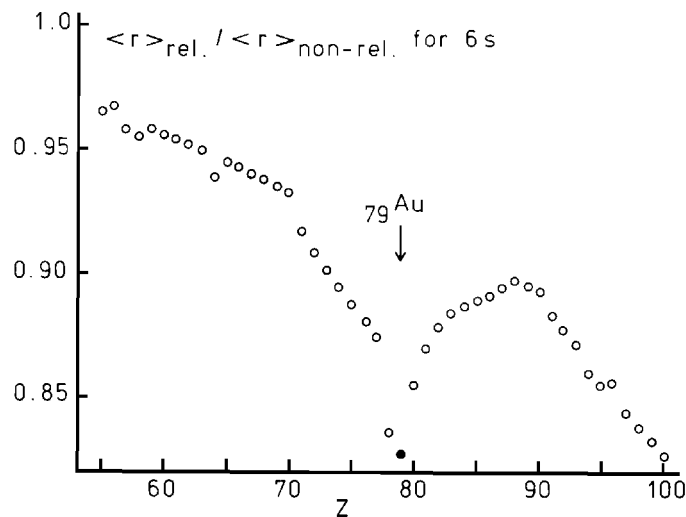


Abb. 6 Die relativistische Kontraktion der 6s-Schale der Elemente Cs bis Fm ($55 \leq Z \leq 100$) [37]

PYYKKÖ und DESCLAUX definieren relativistische Effekte als den Unterschied zwischen den Berechnungen unter Annahme einer unendlichen Lichtgeschwindigkeit ($c \rightarrow \infty$) und den Berechnungen mit $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$.^[37]

Relativistische Effekte liegen darin begründet, daß die kernnahen Elektronen bei Elementen mit hohen Ordnungszahlen hohe Geschwindigkeiten haben müssen, um die elektrostatische Anziehung des Kernes zu kompensieren. Nähert sich die durchschnittliche radiale Geschwindigkeit des Elektrons (\bar{v}_r) der Lichtgeschwindigkeit c , so muß sich nach der Relativitätstheorie seine Masse m_e vergrößern [Gl. (1)]:⁵

$$m_e = \frac{m_{e0}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\bar{v}_r}{c}\right)^2}} \quad \text{mit} \quad \bar{v}_r (1\text{s}) \approx Z \quad (1)$$

Die Vergrößerung der Masse hat zur Folge, daß sich der Bahnradius r verkleinert, da sich der Radius antiproportional zur Masse verhält [Gl. (2)].^{[38], 5}

$$r = K \frac{n^2}{Z} \frac{1}{m_e} \quad \text{mit} \quad K = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi e^2} \quad (2)$$

Diese relativistische Verkürzung der Bahnradien ist um so größer, je stärker die Elektronen vom Atomkern beeinflusst werden. Als kernnah sind die Elektronen der s- und p-Orbitale zu betrachten, daher erwartet man eine Kontraktion dieser Orbitale; die Beeinflussung des s-Orbitals ist naturgemäß größer als die der p-Orbitale. Da die Geschwindigkeiten aller Elektronen in Kernnähe vergleichbar sind, erwartet man auch bei den höheren s- und p-Orbitalen eine relativistische Kontraktion. Nach KALTSOYANNIS handelt es sich dabei aber nicht mehr um einen direkten relativistischen Effekt, da nur unter Berücksichtigung des Einflusses der 4f-Elektronen (Lanthanoid-Kontraktion) die beobachteten Radien zu berechnen sind.^[39]

5 Z Kernladungszahl, n Hauptquantenzahl, h Planck-Konstante, ϵ_0 Dielektrizitätskonstante, e Elektronenladung

Die Verkürzung der Bahnradien führt zu einer energetischen Stabilisierung der s- und p-Orbitale und damit zu einer Absenkung ihrer Energieniveaus [Gl. (3)]:⁵

$$E_e = - \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} = - \frac{m_e Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (3)$$

Diese Stabilisierung des Valenz-s-Orbitals zeigt sich im „Effekt des inerten Elektronenpaares“ der schweren Hauptgruppenelemente des p-Blocks. Dadurch werden die, im Vergleich zur Gruppennummer um zwei erniedrigten, bevorzugten Oxidationsstufen von z.B. Thallium (I anstatt III) und Blei (II anstatt IV) erklärt.

Durch die Radienkontraktion halten sich die Elektronen der s- und p-Orbitale im Mittel näher am Kern auf, er wird stärker abgeschirmt. Der Einfluß des Kerns auf die d- und f-Elektronen wird folglich geringer. Dies bewirkt eine Vergrößerung der d- und f-Orbitale, wodurch diese Orbitale energetisch destabilisiert werden, d.h. ihre Energieniveaus werden erhöht.

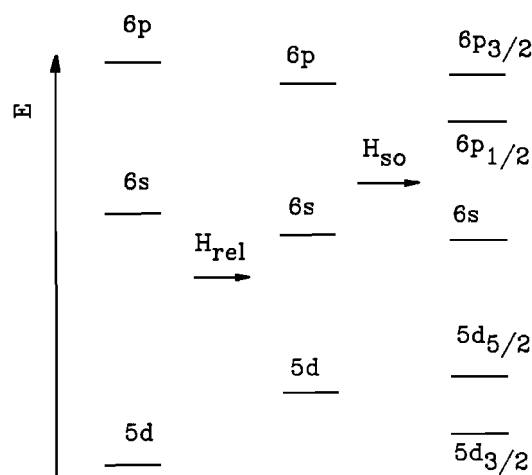


Abb. 7 Einfluß der relativistischen Effekte (H_{rel}) und der Spin-Bahn-Kopplung (H_{so}) auf die Energieniveaus der Gold-Orbitale [40]

Nach energetischer Stabilisierung der s- und p-Orbitale (Effekt 1) und energetischer Destabilisierung der d- und f-Orbitale (Effekt 2) ist noch ein dritter Effekt zu betrachten: die Spin-Bahn-Kopplung (s. Abb. 7)^[40]. Hierbei wird die Kopplung des Elektronenspins mit dem durch die Bewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeldes berücksichtigt.

Man erhält die neuen Zustände j aus der Kombination der Nebenquantenzahl l und der Spinquantenzahl s nach $j = l + s$. Für p-Orbitale ($l = 1$) erhält man also $j_1 = \frac{1}{2}$ und $j_2 = \frac{3}{2}$. Die neuen Niveaus werden als $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ bezeichnet. Entsprechendes gilt für die d- und f-Orbitale, wobei die Aufspaltung mit zunehmender Nebenquantenzahl bei gleicher Hauptquantenzahl geringer wird.

Die relativistischen Effekte machen sich insbesondere beim Gold bemerkbar. Die damit verbundene Absenkung des Energieniveaus erklärt das „edle“ Verhalten von Gold, da durch das hohe erste Ionisationspotential von 9.22 eV die Oxidation deutlich erschwert ist.^[41] Ist das erste Elektron abgespalten, führt andererseits die mit der Kontraktion der 6s-Schale verbundene Destabilisierung der 5d-Elektronen zu einer leichteren Erreichbarkeit der Oxidationsstufe III. Diese wird beim Silber durch den großen Unterschied zwischen 5s- und 4d-Niveau (s. Abb. 8) deutlich schwerer erreicht.

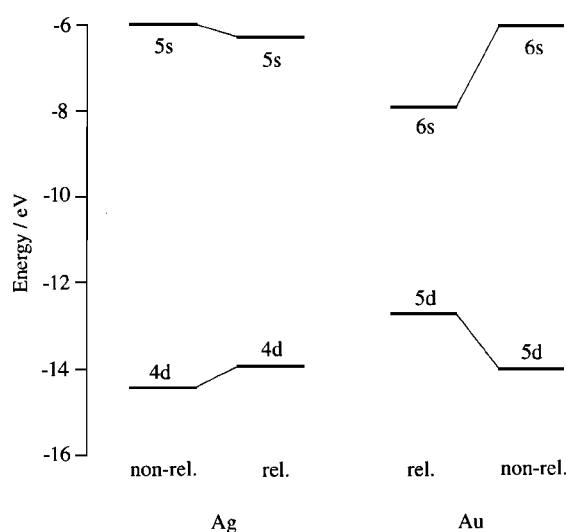


Abb. 8 Der Einfluß der relativistischen Effekte auf die (n-1)d und ns Orbitalenergien von Silber und Gold im Vergleich [39]

Die geringe Potentialdifferenz zwischen dem ns- und dem (n-1)d-Orbital beim Gold im Vergleich zum Silber erklärt auch die unterschiedliche Farbigkeit dieser Elemente. Beim Gold fällt die Anregungsenergie für ein Elektron aus dem gefüllten 5d-Band auf das Fermi-Niveau (im wesentlichen 6s) in den Bereich des sichtbaren Lichts (2.4 eV,

Absorption im Bereich blau-violett, Reflektion von Rot und Gelb). Beim Silber liegt die Anregungsenergie (3.7 eV) im Bereich des ultravioletten Lichts. Daher erscheint Gold gelb und Silber ohne Eigenfarbe.^[39]

Besonders bemerkenswert ist die hohe Elektronenaffinität von Gold (2.308 eV, im Vergleich dazu: Ag 1.202 eV)^[41], sie wird ebenfalls auf den Einfluß der relativistischen Effekte zurückgeführt und ermöglicht die Bildung von Anionen Au^- , z.B. in Cs^+Au^- oder Rb^+Au^- . Im Zusammenhang damit steht auch die hohe Elektronegativität von Gold. Nach der Paulingskala beträgt der unkorrigierte Wert 2.0, nach relativistischer Korrektur erhält man für Gold $\text{EN} = 2.4$.^[40]

In analogen Gold- und Silberkomplexen wurden für Gold kürzere Bindungslängen als für Silber gefunden.^[42] Diese Bindungslängenkontraktion ist allerdings nicht als direkte Folge der Radienkontraktion des 6s-Orbitals anzusehen (der gegenläufige Effekt ist die Expansion der 5d-Orbitale), sondern als ein parallel auftretender Effekt: Dieser macht sich in den Berechnungen dadurch bemerkbar, daß durch die Einbringung der relativistischen Terme der Zuwachs an kinetischer Energie der Elektronen (hervorgerufen durch die Repulsion zwischen den Atomen) verringert wird.^[43]

Diese Effekte treten bei Gold am stärksten in Erscheinung, weil zum einen Gold das erste Element mit gefüllter 5d-Schale ist und zum anderen der Einfluß der 4f-Elektronen – durch die schwache Abschirmung der Kernladung (Lanthanoid-Kontraktion) – auf die nur mit einem Elektron besetzte 6s-Schale noch sehr groß ist. Geht man im Periodensystem „weiter“, so nimmt der Einfluß der 4f-Elektronen mit zunehmender Elektronenzahl im 6s- und den 6p-Orbitalen ab und damit auch die Kontraktion durch relativistische Effekte (die 4f-Elektronen verhalten sich zunehmend wie Rumpfelektronen)^[39]. Erst durch Einführung der 5f-Elektronen bei Ac ($Z = 89$) werden die relativistischen Effekte wieder stärker (s. Abb. 6).

Aurophile Wechselwirkungen werden sowohl in Ringsystemen (die Goldatome liegen näher beieinander, als vom verbrückenden Ligand vorgegeben)^[44] als auch in Strukturen von unverbrückten Monomeren^[45] beobachtet. Die bevorzugte Ausbildung von

aurophilen Kontakten hat zum einen möglicherweise den Hintergrund, daß die Stabilisierung durch die relativistischen Effekte bei Gold besonders groß ist. Zum anderen werden auch die auf den Dispersionskräften basierenden Korrelationseffekte bei Gold besonders groß sein, da die Dispersionskräfte auf der Wechselwirkung von kurzzeitig induzierten Dipolen beruhen. Die Ausbildung von solchen Dipolen dürfte umso wahrscheinlicher sein, je diffuser die beteiligten Elektronenwolken sind. Da die relativistischen Effekte zu einer Vergrößerung der d- und f-Orbitale führen, sollten die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den 5d-Elektronen zweier Gold-Atome (auf der Grundlage von Dispersionskräften) besonders gut ausgebildet werden können.

1.5 Aspekte der Gold(I)-Chemie

1.5.1 Bindungsverhältnisse

Im vorigen Kapitel wurde der Einfluß relativistischer Effekte beim Gold dargelegt. Diese spielen nicht nur bei der Ausbildung aurophiler Wechselwirkungen eine Rolle, sie haben auch einen großen Anteil an der eigentlichen Goldchemie. Sie bewirken sowohl die größere Beständigkeit des Golds gegenüber der Oxidation als auch die Erreichbarkeit einer Vielzahl von Oxidationsstufen (–I bis +V)^[46], im Vergleich z.B. zu Silber (+I bis +IV). Außerdem werden durch die relativistischen Effekte die bevorzugten Geometrien mitbestimmt; dieses sind (für die beiden häufigsten Oxidationsstufen) lineare Koordination bei Au(I) und quadratisch-planare Koordination bei Au(III).^[47] In beiden Fällen ist die Geometrie bevorzugt, bei der der Anteil der p-Orbitale an den Hybridorbitalen möglichst gering ist.^[48]

Während die Hybridisierung der quadratisch-planaren Au(III)-Komplexe vereinfacht als dsp^2 beschrieben wird, ist die Diskussion über die Hybridisierung der linearen Au(I)-Komplexe noch nicht abgeschlossen. Es gibt zwei Vorschläge: die ds -Hybridisierung^[49] und die sp -Hybridisierung (s. Abb. 9).

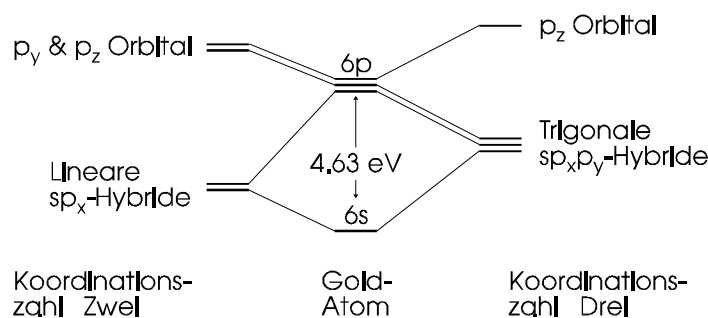


Abb. 9 Das Hybridisierungsschema für Gold(I) [49]

Beide Sichtweisen können auf unterschiedliche Art vereint werden. PUDDEPHATT^[47] stellt an Literaturbeispielen dar, daß die Bindungsverhältnisse in Gold(I)-Komplexen weder durch das eine noch durch das andere Konzept in allen untersuchten Fällen zu beschreiben ist. Er sieht daher die Bindungsverhältnisse am ehesten durch Hybridorbitale beschrieben, denen sowohl d- als auch p-Orbital-Anteile zuzuschreiben wären. Nach SCHWERTDFEGER *et al.*^[50] unterstützen elektronegative Liganden (σ -Akzeptoren) eine Beteiligung der d-Orbitale an den Hybriden, elektropositive Liganden (σ -Donoren) eine Beteiligung der p-Orbitale.

1.5.2 Anwendungen

Gold und seine Verbindungen finden in vielen Bereichen Verwendung. Am längsten bekannt ist der Einsatz von metallischem Gold bei der Herstellung von Schmuck und Münzen. Kolloidale Formen wurden zur Glasfärbung für Purpur- und Rubingläser mittelalterlicher Kirchenfenster verwendet.^[51] Heute wird Gold z.B. auch für die Beschichtung von Weltraumgeräten, die Herstellung strahlungshemmender Fensterscheiben und von Sonnenenergiekollektoren, außerdem für die Fertigung von Bau- und Schaltelementen elektronischer Geräte benutzt.^[52]

Gold und Goldverbindungen finden Anwendung in der Medizin: Legiertes Gold für Zahnfüllungen, Goldverbindungen z.B. seit 1929 in der Behandlung von Arthritis (s. Abb. 10).^[53] Für Bis(diphenylphosphino)alkane konnte gezeigt werden, daß ihre Antitumoraktivität durch Komplexierung mit Gold gesteigert wird^[54], allerdings sind die

Nebenwirkungen noch zu groß, als daß eine Anwendung in Erwägung gezogen werden kann.^[53]

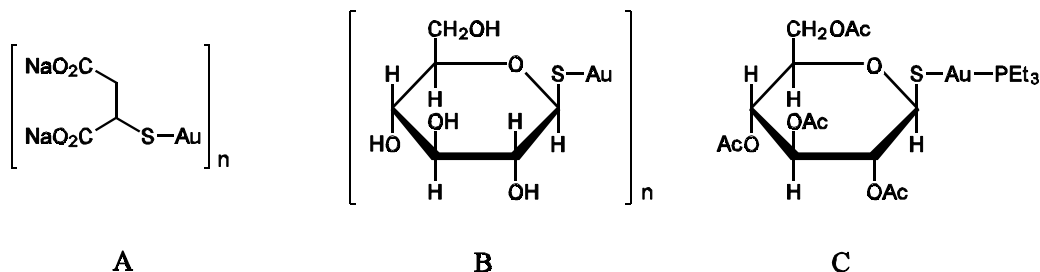


Abb. 10 Gegen Arthritis eingesetzte Goldverbindungen („Chrysotherapie“): Natrium-aurothiomalat (MyocrisinTM, A), Aurothioglucose (SolganolTM, B), Auranofin (RidauraTM, C) [53]

Der Einsatz von Goldkomplexen in der homogenen Katalyse ist nur in wenigen Fällen geglückt.^[55] Im Bereich der heterogenen Katalyse zeigten mit Gold(I)-Verbindungen beschickte Zeolithe erhöhte katalytische Aktivität bei der Zersetzung von NO .^[56] Durch Gold/Eisenoxid-Katalysatoren wird die Oxidation von CO zu CO_2 beschleunigt.^[57] Ferner sei noch auf die Verwendung von mit Gold- und Eisenoxiden beschickten Zeolithen zur Luftreinigung hingewiesen; diese sind z.B. in der Lage, Amine, Mercaptane und H_2S aus der Luft geschlossener Räume, z.B. Toiletten, zu entfernen.^[58]

1.6 Bestimmung von sekundären Bindungen im Kristall

Die meisten Daten zu Wasserstoffbrücken und aurophilen Wechselwirkungen bzgl. der Bindungslängen und -winkel werden aus Röntgenstrukturanalysen erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse gründet sich auf dem Prinzip, daß von Röntgenstrahlen angeregte Atome wiederum Röntgenstrahlen (in kugelförmigen Wellen) aussenden. Diese Wellen überlagern sich und bilden ein Interferenzmuster. Die Maxima entsprechen dabei einem „Reflex“. Nach Messung der Intensitäten I und der zugehörigen Standardabweichungen $\sigma(I)$ mit einem Diffraktometer werden diese Daten mathematisch zum Quadrat der Strukturamplituden $|F|^2$ mit zugehöriger Standardabweichung

reduziert. Die Modellstruktur der Elektronendichte ρ wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 ($\propto I$) verfeinert. Man erhält am Ende verfeinerte Werte der Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren U (auch Thermal- oder Auslenkungsparameter genannt)⁶. Daraus können dann die Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichung berechnet werden.^[59]

Zur Geschichte^[60] und Theorie^[61] der Röntgenstrukturanalyse, Meßstrategien^[62] und Strukturlösung^[63] sei auf die Literatur verwiesen.

Röntgenstrahlen treten mit der Elektronenhülle von Atomen in Wechselwirkung.^[64] Daher erhält man durch eine Röntgenstrukturanalyse nicht die genaue Lage von Atomkernen, sondern eine Elektronendichteverteilung. Betrachtet man Schweratome, so kann man die Atomkerne im Zentrum der Elektronendichte annehmen. Bei Leichtatomen, insbesondere bei Wasserstoff, trifft diese Annahme nicht mehr zu. Bei der Bindung von Wasserstoff an elektronektivere Atome wird die Elektronenwolke des Wasserstoffs in Richtung des anderen Atoms deformiert, die Elektronendichte also in Richtung des anderen Atoms verlagert. Diese Tatsache trägt neben den Librationseffekten⁷ dazu bei, daß durch eine Röntgenstrukturanalyse systematisch zu kurze Wasserstoff-Bindungslängen erhalten werden. Ein weiteres Problem ist das geringe Streuvermögen von Wasserstoffatomen im Vergleich zu Schweratomen. Dadurch können Wasserstoffatome in der Gegenwart von Schweratomen nur schwer lokalisiert werden. Als Beispiel sei die Verbindung $\text{PPN}^+ \text{Au}(\text{SH})_2^-$ genannt, in der die an Schwefel gebundenen Wasserstoffatome in der Röntgenstrukturanalyse nicht lokalisiert werden konnten.^[65]

Bindungslängen, die dem Abstand der Atomkerne entsprechen, erhält man bei der Verwendung von Neutronenstrahlung. Bei der Durchführung von statistischen Datenbankanalysen wird daher für eine bessere Vergleichbarkeit der Brückenlängen

6 U : mittleres Quadrat der Schwingungsamplitude, $U = B/8\pi^2$, mit B : Debye-Waller-Faktor

7 Libration (d.h. die Schwingungsbewegung eines gebundenen Atoms entlang eines Bogens) führt zur Bestimmung zu kurzer Bindungslängen, da durch die Röntgenstrukturanalyse als Atomposition der Schwerpunkt dieser Schwingung ermittelt wird.

empfohlen, alle Wasserstoffbindungslängen auf die durch Neutronenbeugungsexperimente erhaltenen Längen zu normieren.^{[66], 8}

Ein Nachteil von Neutronenbeugungsexperimenten liegt in der Notwendigkeit, große Kristalle ($\approx 4 \text{ mm}^3$)^[67] zur Verfügung haben zu müssen. Bei der Verwendung von Röntgenstrahlung werden lediglich Kristalle von ca. 0.001 bis 0.01 mm^3 benötigt. Nicht zu unterschätzen ist die Wechselwirkung von Neutronenstrahlung mit Wasserstoffatomen: Wenn mehr als die Hälfte der Atome im Molekül Wasserstoffatome sind, ist die inkohärente Hintergrundstreuung durch die Wasserstoffatome derart groß, daß sich die Signale nicht mehr ausreichend vom „Grundrauschen“ abheben; in diesen Fällen sollte die Struktur der entsprechenden deuterierten Verbindung bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil der Neutronenbeugungsexperimente ist das Auftreten von starker Extinktion,⁹ die entsprechend bei der Verfeinerung berücksichtigt werden muß. Der große Vorteil aber ist die Genauigkeit der Wasserstoffatomparameter, die bei Neutronenbeugungsexperimenten der Genauigkeit der Parameter von C, N und O entspricht ($\approx 0.001 \text{ Å}$). Bei der Verwendung von Röntgenstrahlung können aus den oben angeführten Gründen für die Wasserstoffatomparameter nur Genauigkeiten im Bereich von $\approx 0.1 \text{ Å}$ erreicht werden.^[67]

1.7 Problemstellung und Gliederung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluß von sekundären Wechselwirkungen auf die Strukturen von Münzmetallkomplexen zu untersuchen. Hierfür wird die Substanzklasse der Amine als Ligand gewählt, da sich hier die Möglichkeit bietet, durch

8 Die in den Kapiteln 2 bis 5 angegebenen Wasserstoffbrücken wurden nicht normalisiert.

9 primäre Extinktion: Der einfallende Strahl wird an der Gitterebenschar mehr als einmal gebeugt, sekundäre Extinktion: Der einfallende Strahl wird durch Beugung an den äußeren Gitterebenen geschwächt, in beiden Fällen ist die beobachtete Intensität (und damit die Strukturamplitude) kleiner als der berechnete Wert.

Variation der Aminfunktion (R_3N , aromatisch, R_2NH , RNH_2)¹⁰ die Anzahl der möglichen Wasserstoffbrücken nach und nach zu erhöhen. Durch die Variation des sterischen Anspruchs der Liganden und Gegenionen soll Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von d^{10} - d^{10} -Kontakten genommen werden. Als Zentralatom für die Synthese neuer Komplexe wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit hauptsächlich Gold in der Oxidationsstufe I eingesetzt, da bei diesem Metallatom der Einfluß der d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen am stärksten zu erwarten ist.

Um den Einfluß nicht-klassischer Wasserstoffbrücken auf die Kristallstruktur zu untersuchen, wird der Ligand Diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan (dppmSe) gewählt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile, in denen jeweils die strukturbestimmenden Eigenschaften der auftretenden sekundären Wechselwirkungen in unterschiedlichen Verbindungsklassen untersucht werden.

Im ersten Teil (Kapitel 2) wird der Einfluß sekundärer Wechselwirkungen auf die Stabilität von Gold(I)-Amin-Komplexen untersucht. Im zweiten Teil (Kapitel 3) werden Gold(I)-Komplexe mit Disulfonylamiden betrachtet. Im dritten Teil (Kapitel 4) werden Münzmetallkomplexe mit dppmSe als Liganden, unter Berücksichtigung der nicht-klassischen $C-H\cdots Cl$ Wasserstoffbrücken, diskutiert. Nach einer kurzen Diskussion der Strukturparameter von jeweils zwei Edukt- und Ligandstrukturen (Kapitel 5) werden die Ergebnisse der Strukturbestimmungen in Kapitel 6 zusammengefaßt.

Themenbezogene Einführungen finden sich jeweils zu Beginn der Kapitel 2, 3 und 4.

¹⁰ Gold(I)-Ammoniak-Komplexe sind aus der Literatur bekannt (s. Abschnitt 2.5.1)

2. Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden

2.1 Darstellung und Eigenschaften

2.1.1 Überblick

Die Chemie der Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden wurde bislang nicht stark untersucht. Die geringe verfügbare Datenmenge über Gold(I)-Amin-Komplexe spiegelt sich in den Übersichtsartikeln über die Aspekte der Goldchemie – als Beispiel seien hier die Veröffentlichungen von PUDDPHATT^{[47], [48a]}, JONES^[68] und AKRIVOS *et al.*^[69] erwähnt – und in der CCDC-Datenbank^{[70], 11} wider (Ausgabe April 1998: 32 Einträge mit Au-N-Bindung in Gold(I)-Komplexen).

Der Grund dafür liegt möglicherweise in der, im Vergleich zu den entsprechenden Komplexen mit Phosphinliganden, geringeren Stabilität dieser Verbindungen. Die geringe Stabilität kann durch den „weichen“ Charakter von Gold und den „harten“ Charakter von Stickstoff erklärt werden.^[12] Stickstoff hat als Element der zweiten Periode nur s- und p-Orbitale, daher kann der Komplex nicht durch Metall→Ligand-Rückbindung stabilisiert werden. Phosphor dagegen kann als Element der dritten Periode leere d-Orbitale für die Metall→Ligand-Rückbindung zur Verfügung stellen. Durch Einführung eines Phosphinliganden lassen sich Gold(I)-Amin-Komplexe stabilisieren, als Beispiel seien die oligo- und polymeren Gold(I)-Verbindungen mit *trans*-1,4'-Bis(pyridyl)ethen und Diphosphinen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 2, 3, 4$) als Liganden genannt.^[71] Ebenfalls stabilisierenden Einfluß hat der Ligand $-\text{C}_6\text{F}_5$; mit diesem Liganden wurden z.B. Gold(I)-Komplexe mit Ethylendiamin, Propylendiamin und 4,4'-Bipyridin dargestellt.^[72]

Einen weiteren Beitrag zur Komplexstabilität scheinen sekundäre Wechselwirkungen zu liefern; dabei kann es sich z.B. um aurophile Kontakte oder um Wasserstoffbrücken handeln.

11 CCDC: Cambridge Crystallographic Data Centre

Unter Vernachlässigung der kationischen Gold(I)-Komplexe mit Phosphin- und Amin-Liganden kann man die Gold(I)-Amin-Komplexe drei Strukturtypen zuordnen: (i) einfache kovalente Moleküle LAuX , z.B. L = Piperidin (pip), $\text{X} = \text{Cl}$ ^[73]; (ii) ionische Verbindungen $\text{L}_2\text{Au}^+\text{X}^-$, z.B. L = 4-Hydroxymethyl-1,5-dimethylimidazol, $\text{X} = \text{Cl}$ ^[74]; (iii) ionische Verbindungen $\text{L}_2\text{Au}^+\text{AuX}_2^-$, z.B. L = Tetramethylguanidin, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ^[75], L = Pyridin (py), $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ^[76].

Für L = Diphenylmethanimin, $\text{X} = \text{Cl}$ sind die Strukturen der ionischen Form (iii) und der molekularen Form (i) bekannt (diese Verbindungen wurden nebeneinander aus derselben Reaktionslösung erhalten)^[77], bei $(\text{Pyrrolidin})_4\text{Au}_3\text{Cl}_3$ liegen sowohl die ionische Form (ii) als auch die molekulare Form im selben Kristall vor^[78] (s. S 46 ff). Dieses Ergebnis gab zur Vermutung Anlaß, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen besteht [Gl. (4)]:



Von PYYKKÖ *et al.* wurden *ab-initio*-Berechnungen für die Bindungsenergien und Bindungslängen von Gold-Gold-Wechselwirkungen in unterschiedlich aufgebauten $[\text{L}_2\text{Au}^+\text{AuX}_2^-]$ -Aggregaten durchgeführt^[34b], die zeigten, daß die Strukturtypen energetisch keine großen Unterschiede aufweisen.

2.1.2 Darstellung der neuen Verbindungen

Die eingesetzten Liganden L lassen sich – in Abhängigkeit von der funktionellen Gruppe – in drei Gruppen einteilen: aromatische Amine, sekundäre Amine (aliphatische Amine und Heterozyklen mit der funktionellen Gruppe R_2NH) sowie primäre Amine der Form RNH_2 . Komplexe des Strukturtyps (ii) (s.o.) können durch die Ergebnisse der Elementaranalyse zugeordnet werden. Komplexe der Strukturtypen (i) und (iii) haben dieselbe Summenformel, LAuCl . In diesen Fällen ist das Ergebnis der Elementaranalyse nicht eindeutig. Es wurde daher versucht, zwischen den erhaltenen Kristallstrukturen und den spektroskopischen Daten einen Zusammenhang herzustellen, um auch ohne Kristallstruktur eine Zuordnung der Komplexe zu Strukturtyp (i) oder (iii) vornehmen zu können.

Das Ausgangsmaterial für alle in dieser Arbeit diskutierten Gold(I)-Komplexe ist die Tetrachlorgoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; $n \geq 2$). Setzt man diese in doppeltmolarem Verhältnis mit Tetrahydrothiophen um, erhält man den Komplex $(\text{tht})\text{AuCl}$ (pro Mol HAuCl_4 wird je ein Mol Ligand für die Reduktion von Au(III) zu Au(I) und für die Koordination am Gold benötigt). Die Aminkomplexe werden dann durch Reaktion von $(\text{tht})\text{AuCl}$ mit überschüssigem Amin dargestellt. Bis auf Piperazin handelt es sich um flüssige Amine; in diesen Fällen wird das Amin als Lösemittel verwendet. Im Fall des Piperazins wird die Reaktion in Ethanol durchgeführt.

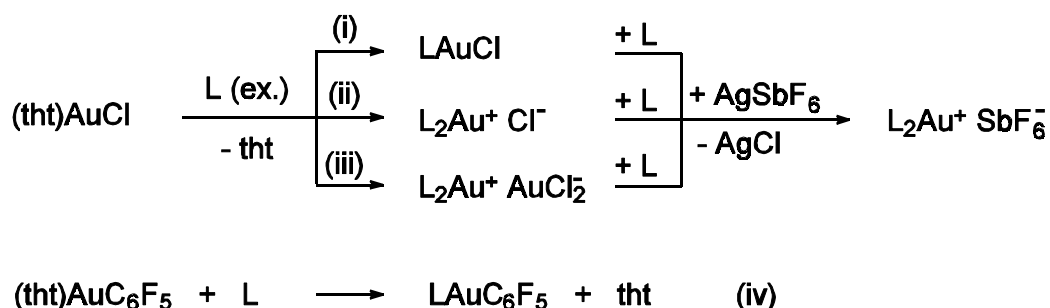
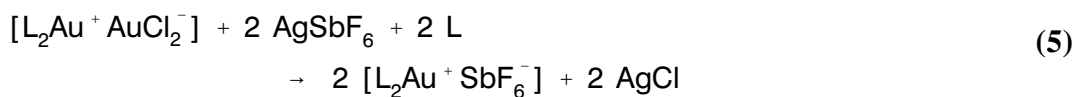
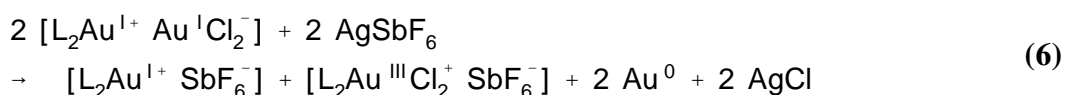


Abb. 11 Syntheschema für die Darstellung der Gold(I)-Amin-Komplexe

Durch Austausch des Chloroliganden gegen SbF_6^- (in Gegenwart von weiterem Liganden L) erhält man erwartungsgemäß die ionischen Komplexe $[\text{L}_2\text{Au}^+ \text{SbF}_6^-]$.



Führt man die Reaktion zwischen den Komplexen der Summenformel LAuCl und AgSbF_6 ohne Zugabe von weiterem Liganden L durch, kommt es zu einer teilweisen Disproportionierung (die Reaktionslösung wird schwarz). Die Kristallstrukturuntersuchung sowie die Elementaranalyse der kristallinen Probe lassen eine Umsetzung nach Gl. (6) vermuten:



Durch Austausch des Liganden -Cl gegen -C₆F₅ wird das Gleichgewicht zwischen den beiden Strukturtypen (i) und (iii) [s. Gl. (4)] in Richtung der molekularen Form verschoben; dies kann durch den größeren kovalenten Charakter der Au-C₆F₅-Bindung im Vergleich zur Bindung Au-Cl erklärt werden [s. Abb. 11, (iv)].

Als aromatische Amine wurden 2-, 3- und 4-Picolin (Komplexe **1**, **3** und **7**), 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Lutidin (Komplexe **8** bis **13**), 2,4,6-Kollidin¹² (Komplex **14**) sowie Chinolin (Komplex **16**) eingesetzt. Bei diesen Liganden wurden Komplexe der Summenformel LAuCl erhalten.

Für die eingesetzten sekundären und primären Amine wird die Zuordnung zu den erhaltenen Strukturtypen in Tab. 2.1 vorgenommen.

Tab. 2.1 Dargestellte Gold(I)-Amin-Komplexe, mit Komplexnummer

Gruppe	Typ (i) oder (iii)		Typ (ii)	
R ₂ NH	Pyrrolidin	17a	Pyrrolidin	17a/b
	2,2,6,6-Tetramethyl-		Piperidin ^[73]	18
	piperidin	20	Morpholin	22
	4-Methylpiperidin	21		
	Piperazin	23		
	Diethylamin	24		
	Dicyclohexylamin	25		
RNH ₂	1-Phenylethylamin	30	Cyclohexylamin	27
	3-Iodbenzylamin	31	Benzylamin	29

Bei allen Gold(I)-Amin-Komplexen (LAuX und L₂Au⁺ X⁻) handelt es sich um leicht wärme- und lichtempfindliche, farblose Verbindungen, die sich vor Erreichung des Schmelzpunktes zersetzen. Die Zersetzung begann bei den meisten Komplexen im

¹² n-Picolin = n-Methylpyridin; n₁,n₂-Lutidin = n₁,n₂-Dimethylpyridin;
2,4,6-Kollidin = 2,4,6-Trimethylpyridin

Temperaturbereich 100 bis 120 °C. Bei **24** begann die Zersetzung schon bei Raumtemperatur; **14** dagegen zersetzte sich erst bei Temperaturen über 180 °C. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Strukturtyp und Zersetzungstemperatur lässt sich nicht feststellen.

Die Ausbeuten der Komplexe mit X = Cl lagen im Mittel bei 70 %.

Die Komplexe **1**, **3**, **14**, **18**, **25** und **27** wurden mit AgSbF₆ umgesetzt; wie erwartet erhielt man die ionischen Komplexe [L₂Au⁺ SbF₆⁻] (**2**, **5**, **15**, **19**, **26** bzw. **28**). Die Ausbeuten lagen im Mittel bei 40 %.

Komplex **3** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse dem Strukturtyp (iii) zugeordnet werden, daher wurde mit dem Liganden 3-Picolin auch eine Umsetzung mit (tht)AuC₆F₅ durchgeführt. Erhalten wurde der molekulare Komplex Pentafluorphenyl(3-picolin)-gold(I), **4**; die Ausbeute betrug 90 %.

Bei allen Komplexen der Summenformel LAuCl wurde in den IR-Spektren (aufgenommen an KBr-Preßlingen) eine Schwingungsbande im Bereich 340 bis 355 cm⁻¹ gefunden. Diese Bande wird der Streckschwingung $\tilde{\nu}(\text{AuCl})$ zugeordnet. Bei Komplexen der Summenformel L₂AuCl fehlt diese Bande. Die Schwingungsbanden im Bereich 3000 bis 3200 cm⁻¹ werden der durch Wasserstoffbrücken zu tieferer Frequenz verschobenen Streckschwingung $\tilde{\nu}(\text{NH})$ zugeordnet.

2.1.3 Diskussion der NMR-Spektren

Aromatische Amine

Die Signale der komplexierten aromatischen Liganden sind, im Vergleich zu den freien Liganden, im ¹H-NMR-Spektrum um 0.1 bis 0.4 ppm zu tiefem Feld verschoben; im ¹³C-NMR-Spektrum beträgt die Verschiebung zu tiefem Feld 1 bis 5 ppm. Aus diesen Daten lassen sich keine Rückschlüsse auf die Koordination des Goldes vornehmen. Deutlich wird das an den beispielhaft angeführten, aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erhaltenen Daten mit 3-Picolin als Ligand (s. Tab. 2.2).

Vergleicht man die durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Messungen erhaltenen Verschiebungen für Pyridin und das Pyridinium-Ion, so stellt man auch dort nur relativ geringe Änderungen in der Verschiebung fest. Anders verhält es sich mit den aus ^{15}N -NMR-Messungen erhaltenen Daten, hier ist der Unterschied in der Verschiebung deutlicher (s. Tab. 2.3). Daher wurden von **1** und **3** die ^{15}N -NMR-Spektren aufgenommen. Die daraus erhaltenen chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2.4 notiert.

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der ^{15}N -NMR-Signale der Komplexe **1** und **3** lässt sich durch die unterschiedliche Natur des Liganden erklären. Ein Rückschluss auf unterschiedliche Koordination am Gold ist nicht durchführbar. Daher wurden von den übrigen Aminkomplexen keine ^{15}N -NMR-Spektren aufgenommen.

Tab. 2.2 ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen des Liganden 3-Picolin

		frei	3 ^a	4 ^a	5 ^b
^1H -NMR	6-CH	8.4	8.43	8.47	8.76
	2-CH	8.4	8.39	8.47	8.70
	5-CH	7.4	7.79	7.81	8.18
	4-CH	7.0	7.43	7.50	7.77
	CH_3	2.3	2.41	2.46	2.49
^{13}C -NMR	2-C	151.21	152.25	151.39	153.52
	6-C	147.52	149.34	148.42	150.82
	3-C	135.93	140.51	140.43	143.29
	5-C	132.64	137.29	136.73	138.94
	4-C	122.85	126.17	125.69	127.63
	CH_3		18.50	18.48	18.25

Zählung des Pyridinringes (gegen den Uhrzeigersinn): 1-N, 2-C bis 6-C. Die Methylgruppe befindet sich in *meta*-Position. ^aLösemittel CDCl_3 ; ^b Lösemittel d_6 -Aceton

Tab. 2.3 Vergleich der chem. Verschiebungen δ [ppm] in Pyridin und dem Pyridinium-Ion^[79]

	¹ H-NMR ^a	¹³ C-NMR ^b	¹⁵ N-NMR
Pyridin	7.25 / 7.64 / 8.60	123.6 / 135.7 / 149.8	-63
Pyridinium-Ion	8.50 / 9.04 / 9.23	129.1 / 148.1 / 142.5	-169

^a*m*-H / *p*-H / *o*-H ^b*m*-C / *p*-C / *o*-C**Tab. 2.4** ¹⁵N-NMR-Verschiebungen für 2-Picolin, 3-Picolin, protoniertes N in 2-Picolin und 3-Picolin, sowie **1** und **3**, bezogen auf CH₃NO₂

	2-Picolin	prot.	3-Picolin	prot.	1	3
δ [ppm]	-62.6	-167.5	-61.7	-178.4	-137.3	-142.5

Sekundäre und primäre Amine

Die Signale der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sind in den ¹H-NMR-Spektren der sekundären und primären Amine, im Vergleich zum freien Liganden, um 0.1 bis 0.7 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der an Stickstoff gebundenen Protonen zeigen dagegen, im Vergleich zum freien Liganden, eine Verschiebung zu tiefem Feld um bis zu 4 ppm. Diese Verschiebung kann wiederum durch die Komplexierung mit Gold erklärt werden. Die Signale der Aminprotonen sind in der Regel sehr breit und lassen sich daher nicht gut integrieren (dadurch wird die eindeutige Zuordnung erschwert). Diese Signalform kann durch Wechselwirkungen der Aminprotonen mit dem Lösemittel erklärt werden. Da sich die Lage dieses Signals in den Spektren mit unterschiedlicher Konzentration und bei Variation des Anions kaum verändert (z.B. Cyclohexylamin: $\delta = 4.5 \pm 0.1$ ppm) wird davon ausgegangen, daß die im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion in Lösung nicht mehr ausgebildet sind. Ein weiteres Indiz gegen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Amin-Wasserstoffatome zu den jeweiligen

Anionen ist die geringe Stabilität der Gold(I)-Amin-Komplexe in Lösung.

Die Signale in den von Gold(I)-Komplexen mit sekundären und primären Aminen aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren sind im Vergleich zum freien Liganden teilweise zu hohem Feld, teilweise zu tiefem Feld verschoben. In den Komplexen der heterozyklischen Amine z.B. ist jeweils das Signal der Kohlenstoffatome in α -Position um ca. 5 ppm zu tiefem Feld verschoben, die Signale der übrigen Kohlenstoffatome um bis zu 2 ppm zu hohem Feld.

2.1.4 Untersuchung der Leitfähigkeit

Leitfähigkeitsmessungen in Aceton zeigten überraschenderweise, daß alle Gold(I)-Amin-Komplexe, d.h. sowohl die Komplexe der Summenformel LAuCl als auch die der Summenformel L_2AuCl , keine Leitfähigkeit aufweisen ($\Lambda_c < 25 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vgl. 1:1 Elektrolyte PPN^+Cl^- und Bis(3-picolin)gold(I) Hexafluoroantimonat, **4**, $\Lambda_c = 140 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Daher ist anzunehmen, daß für Komplexe der Summenformel LAuCl in Lösung die molekulare Form stark überwiegt. Bei Komplexen der Summenformel L_2AuCl wäre diese Deutung auch denkbar, da die relativ breiten Signale in den ^1H -NMR-Spektren auf dynamische Prozesse in Lösung hinweisen [s. Gl. (7)]. Die zweite Möglichkeit der Deutung liegt darin, daß die fehlende Leitfähigkeit auf starke Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Dieser Deutung widerspricht aber, daß auch – nach den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung und der Elementaranalyse – ionische Gold(I)-Amin-Komplexe sekundärer Amine keine Leitfähigkeit aufweisen. In diesen Komplexen wäre durch die geringere Anzahl von Wasserstoffbrückendonorguppen eine geringere „Fixierung“ des Chloridions durch Wasserstoffbrücken zu erwarten.

Für die Annahme eines Gleichgewichts [nach Gl. (7)] zwischen der ionischen Struktur des Typs (ii) und der molekularen Struktur des Typs (i) – analog dem oben formulierten Gleichgewicht zwischen Typ (iii) und Typs (i) [s. Gl. (4)] – spricht die Tatsache, daß für die Liganden Pyrrolidin bzw. Piperidin sowohl der Strukturtyp (i) als auch der Strukturtyp (ii) durch Kristallstrukturanalyse belegt wurde (s. S. 46 ff).



Festzuhalten ist somit, daß die Chloro(methylpyridin)gold(I)-Verbindungen in Lösung eindeutig molekular, im Festkörper dagegen sowohl molekular als auch ionisch vorliegen können. Auch die Komplexe mit sekundären und primären Aminen scheinen in Lösung die molekulare Form auszubilden.

2.1.5 Diskussion der Massenspektren

Um zu belegen, daß durch die Aufnahme von Massenspektren die Komplexe des Strukturtyps (i) und (iii) zu charakterisieren wären, wurden von den kristallinen Proben der Verbindungen **1** und **3** jeweils FAB- und EI-Massenspektren aufgenommen. Für beide Verbindungen erhielt man aussagengleiche Spektren, d.h. bei beiden Verbindungen war beim EI der Molekülpeak für LAuX vorhanden; beim FAB (pos.) der Molekülpeak für $(\text{L}_2\text{Au})^+$, beim FAB (neg.) der Molekülpeak für $(\text{AuCl}_2)^-$. Eine mögliche Erklärung wären Rekombinationen während der Spektrenaufnahme (EI) bzw. Umlagerungen beim Lösen der Probe in NBA (FAB-Matrix). Durch die Aufnahme von Massenspektren läßt sich demnach nicht zwischen den Strukturtypen (i) und (iii) unterscheiden. Daher wurde bei den weiteren Komplexen mit Summenformel LAuCl auf die Aufnahme von FAB-Spektren verzichtet. Bei den nach den Ergebnissen der Elementaranalyse ionischen Komplexen des Typs (ii) wurden FAB-Massenspektren aufgenommen.

Nur die Gold(I)-Komplexe mit Methylpyridinliganden waren stabil genug, um außer dem Massenpeak des Liganden weitere Massenpeaks zu liefern.

2.1.6 Lumineszenz

Lumineszenz wird in vielen Gold(I)-Komplexen beobachtet. Gold(III)-Komplexe sowie mehrkernige, gemischtvalente Goldkomplexe (mit Gold in den Oxidationsstufen I und III) zeigen diese Eigenschaft nicht.^[80] Die hier nur im Festkörper zu beobachtende Lumineszenz (s. Abb. 12) wird mit den Wechselwirkungen zwischen den Goldatomen in Zusammenhang gebracht. Auch die bei starren, stabartigen Goldazetylenen zu

beobachtende Lumineszenz wird auf aurophile Wechselwirkungen zurückgeführt.^[81] Das Goldacetylid $[\text{XyN}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2]$ ($\text{Xy} = \text{Xylol}$) stellt eine Ausnahme dar, da die aus der Strukturbestimmung erhaltenen $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakte sehr lang sind (3.923 \AA). Für diese Verbindung wird die Lumineszenz auf das „ π -stacking“ der Arylgruppen zurückgeführt (mit der Xylolisocyanidgruppe als π -Donor und der 4-Nitrophenylacetylidgruppe als π -Akzeptor).^[81]

Die auf die aurophilen Wechselwirkungen zurückzuführende Lumineszenz kann zur Detektion von Kaliumionen eingesetzt werden. Eine dafür geeignete Lumineszenzsonde ist z.B. die Verbindung $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})(\text{S-benzo}[15]\text{krone-5})_2]$.^[82] Durch Einbringen von Kaliumionen in die Lösung verändert sich die Konformation dieser Verbindung (angenähert) von C_2 - zu C_s -Symmetrie, wodurch die Goldatome in Kontakt kommen und Lumineszenz zeigen.

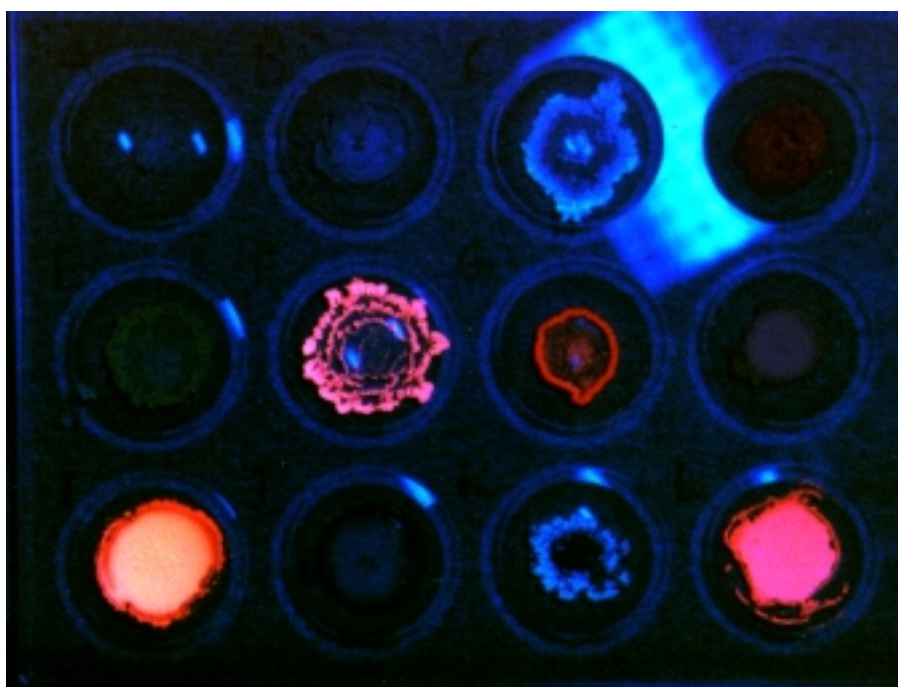


Abb. 12 Lumineszenz der Methylpyridinkomplexe im Vergleich zu NaCl (oben links). Von links oben nach rechts unten: NaCl, pyAuCl, 1, 3, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

Alle Chloro(methylpyridin)gold(I)-Komplexe absorbieren in CH_2Cl_2 -Lösung im Bereich 200 bis 300 nm und zeigen im Feststoff nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlänge 363 nm Lumineszenz. Auch die Verbindung **5** zeigt im Festkörper Lumineszenz, allerdings nur schwach. Große Differenzen zwischen Absorptions- und Emissionsmaxima lassen auf strukturelle Veränderungen im Zusammenhang mit der Elektronenanregung schließen („Stoke shift“, $\Delta\bar{\nu}$). Bei den hier untersuchten Komplexen lag $\Delta\bar{\nu}$ zwischen 16603 und 26779 cm^{-1} , in COAuCl : $\Delta\bar{\nu} = 24917 \text{ cm}^{-1}$.^[83]

Da der Gold-Gold-Abstand von 3.1960(4) Å in **1** und von 3.1538(12) Å in **3** sich nur wenig vom Gold-Gold-Abstand von 3.249(3) Å im nicht lumineszenten pyAuCl ^[76] unterscheidet und der Gold-Gold-Abstand von 3.4013(10) Å in **5** sogar deutlich länger ist, wird das Auftreten von Lumineszenz nicht nur vom Vorhandensein kurzer Gold-Gold-Kontakte abhängen, sondern vielmehr von der Aneinanderreihung solcher Kontakte in größeren Aggregaten^[84], in diesem Fall sind es Ketten. Diese Vermutung steht mit den Strukturen bekannter lumineszenter Goldverbindungen in Übereinstimmung, wie z.B. $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{COCH}_3)_3]$ ^[85] (Stapel) oder COAuCl ^[83] (Schichten).

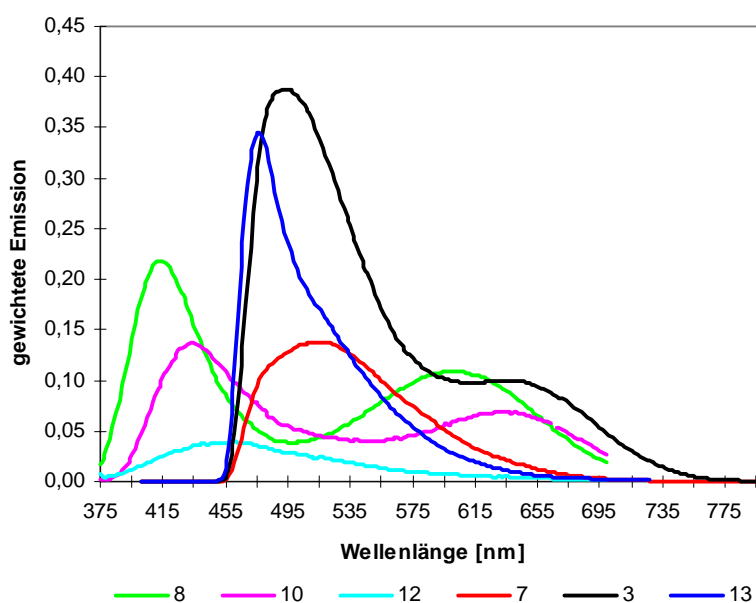


Abb. 13 Lumineszenzspektren der Verbindungen **3**, **7**, **8**, **10**, **12** und **13**

Lumineszenz im roten Bereich (ab 630 nm) wird von ADAMS *et al.*^[76] mit Elektronenübergängen im Metall ($5d^{10} \leftrightarrow 5d^9 6s^1$) in Zusammenhang gebracht. Blaue Lumineszenz (430 bis 490 nm) in Kupferkomplexen mit aromatischen Stickstoffbasen wurde von OELKRUG^[76] einem charge-transfer-Übergang ($3d^{10} \leftrightarrow \pi^*$) zugeordnet, dementsprechend wäre die blaue Lumineszenz hier einem Übergang der Art $5d^{10} \leftrightarrow \pi^*$ zuzuordnen; d.h. einem Übergang vom höchsten besetzten Orbital des Goldatoms in das niedrigste unbesetzte Orbital des Liganden.

2.1.7 Bestimmung der Festkörperstruktur

Die Diskussion der durchgeführten Kristallstrukturanalysen erfolgt in den folgenden Unterkapiteln 2.2 bis 2.4.

Die Proben, aus denen die für die Röntgenstrukturanalyse verwendeten Kristalle entnommen wurden, sahen einheitlich aus, wenngleich sie häufig auch nur wenige Einkristalle enthielten. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß neue Kristallisationsversuche zu jeweils unterschiedlichen Formen bzgl. der ionischen oder molekularen Struktur führen (oder zu Polymorphen der gleichen Form).

2.2 Gold(I)-Komplexe mit aromatischen Aminliganden

Durch die Komplexierung von Gold(I) an Pyridinliganden wird die Konformation des Pyridinringes nicht verändert. Die Stickstoffatome sind jeweils trigonal planar koordiniert, die Winkelsumme am Stickstoff beträgt 360° . Die N-C-Bindung in den Pyridinringen (im Mittel: 1.37 Å) zeigt die erwartete Länge.

2.2.1 Komplexe mit Chloro- sowie 2-Picolin- bzw. 3-Picolin-Liganden

Von den Verbindungen mit $L = 2\text{-Picolin}$ und $L = 3\text{-Picolin}$ wurden aus Dichlormethan/Petrolether für die Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle erhalten. 2-Picolin-AuCl, **1**, kristallisierte als kovalentes Molekül LAuCl, 3-Picolin-AuCl, **3**, als ionische

Verbindung $\text{L}_2\text{Au}^+ \text{AuCl}_2^-$. Dieser Unterschied macht deutlich, wie gering die Energiedifferenz zwischen beiden Formen im festen Zustand sein muß.

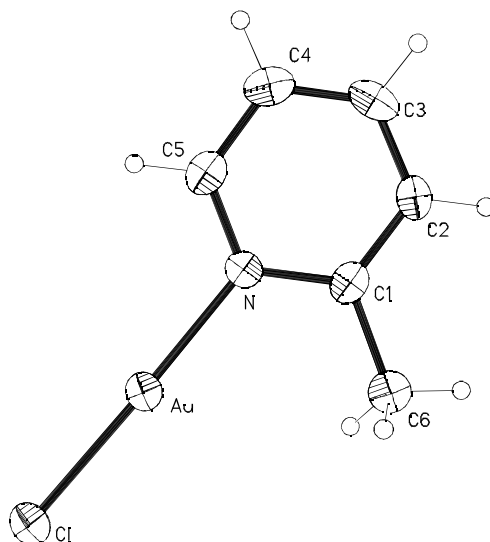


Abb. 14 Chloro(2-picolin)gold(I), **1**, asymmetrische Einheit; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

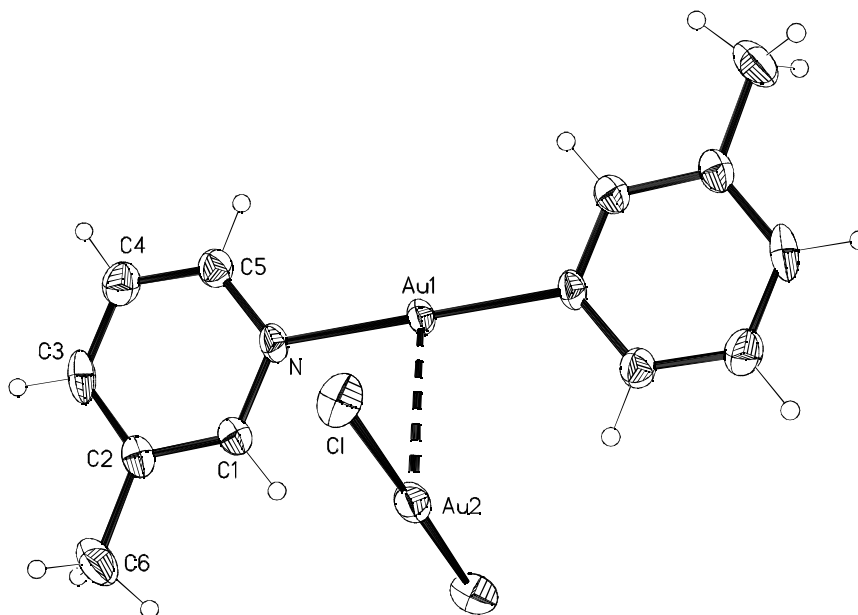


Abb. 15 Bis(3-picolin)gold(I)-dichloroaurat(I), **3**, asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Bei Verbindung **1** (Abb. 14) liegt das gesamte Molekül – bis auf die Protonen der Methylgruppe – in einer Spiegelebene ($x, y, 0.25$). Das Goldatom ist linear koordiniert [$\text{N-Au-Cl } 178.55(12)^\circ$]; die Bindungslängen am Gold ($\text{Au-N } 2.044(4) \text{ \AA}$, $\text{Au-Cl } 2.2590(13) \text{ \AA}$) weichen kaum von denen in pyAuCl (Bis(pyridin)gold(I)-dichloroaurat(I))^[76a] ($\text{Au-N: } 2.08(3) \text{ und } 2.10(4) \text{ \AA}$, $\text{Au-Cl } 2.29(1) \text{ und } 2.26(1) \text{ \AA}$) bzw. denen in $(\text{Pyrrolidin})_4\text{Au}_3\text{Cl}_3$ ^[78] (s. S. 46 ff, $\text{Au1-N1 } 2.048(6) \text{ \AA}$ (molekular), $\text{Au2-N2 } 2.042(6) \text{ \AA}$ (ionisch), $\text{Au1-Cl1 } 2.257(2) \text{ \AA}$) ab. Da sich die Au-N-Bindungslängen trotz unterschiedlichem „Gegenliganden“ (-Cl oder Amin) kaum unterscheiden, kann man folgern, daß der *trans*-Einfluß des Chloro- bzw. des Aminliganden ähnlich groß sein wird.

Die Goldatome bilden parallel zur z -Achse durch intermolekulare Wechselwirkungen Ketten (Abb. 16) [$\text{Au}\cdots\text{Au } 3.1960(4) \text{ \AA}$, $\text{Au}\cdots\text{Au}\cdots\text{Au } 165.079(12)^\circ$], die einzelnen Moleküle der Kette stehen fast senkrecht aufeinander, mit $\text{Cl-Au-Au}^i 94.853(5)^\circ$ und mit einem Torsionswinkel $\text{Cl-Au}\cdots\text{Au}^i\text{-Cl}^i -80.83(7)^\circ$ (Operator $i x, 0.5 - y, 0.5 + z$).

Zwischen den Ketten in **1** sind nur als sehr schwach anzusehende $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken vorhanden (s. Tab. 2.5, Summe der van-der-Waals-Radien (H, Cl): $2.95 \text{ \AA}^{[1]}$).

Tab. 2.5 Wasserstoffbrücken in **1** mit $\text{H}\cdots\text{Cl} < 3 \text{ \AA}$, nicht normalisiert

Brücke	$\text{H}\cdots\text{Cl} [\text{\AA}]$	$\text{C}\cdots\text{Cl} [\text{\AA}]$	$\text{C-H}\cdots\text{Cl} [^\circ]$
$\text{C3-H3}\cdots\text{Cl}^{\text{iii}}$	2.84	3.674(6)	147.8
$\text{C4-H4}\cdots\text{Cl}^{\text{iv}}$	2.94	3.665(6)	135.3
$\text{C6-H6A}\cdots\text{Cl}^{\text{i}}$	2.88	3.825(4)	164.5
$\text{C6-H6B}\cdots\text{Cl}^{\text{v}}$	2.99	3.711(6)	131.7
$\text{C6-H6C}\cdots\text{Cl}^{\text{ii}}$	2.89	3.825(4)	163.5
Operatoren	$i x, 0.5 - y, 0.5 + z$; $ii x, 0.5 - y, z - 0.5$; $iii 1 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$; $iv x, y - 1, z$; $v 2 - x, 0.5 + y, 0.5 - z$;		

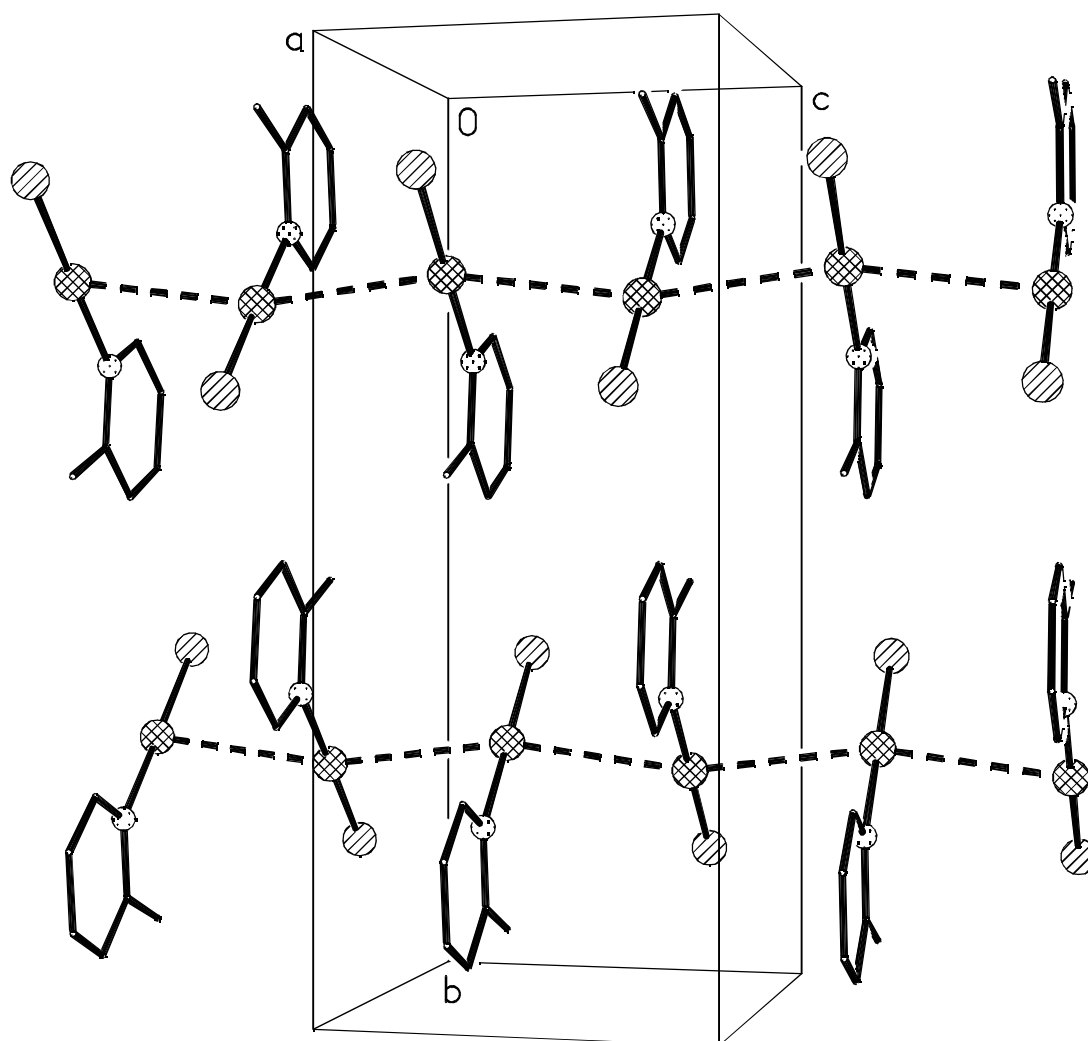


Abb. 17 Chloro(2-picolin)gold(I), **1**, Packungsbild entlang der x -Achse, der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Die unterbrochenen Linien stellen Gold-Gold-Wechselwirkungen dar.

Tab. 2.6 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **1**

Au-N	2.044(4)	N-C(5)	1.341(7)
Au-Cl	2.2590(13)	N-C(1)	1.377(6)
Au-Au ⁱ	3.1960(4)		
N-Au-Cl	178.55(12)	C(5)-N-C(1)	118.2(5)
N-Au-Au ⁱ	85.292(12)	C(5)-N-Au	119.6(4)
Cl-Au-Au ⁱ	94.853(5)	C(1)-N-Au	122.1(4)
Au ⁱ -Au-Au ⁱⁱ	165.079(12)		

Operatoren i $x, 0.5-y, 0.5+z$; ii $x, 0.5-y, z-0.5$

Das Goldatom des Kations (Au1) in **3** liegt auf einem Inversionszentrum, das des Anions (Au2) auf einer zweizähligen Achse (Abb. 15). Beide Goldatome sind linear koordiniert (N-Au1-Nⁱ 180.0° (symmetriebedingt), Cl-Au2-Clⁱⁱ 179.08(7)°; Operatoren: i 1-x, 1-y, 1-z; ii 1-x, y, 1.5-z), die Bindungslängen an Gold (Au1-N 2.045(4) Å, Au2-Cl 2.278(2) Å) entsprechen denen in **1**.

Anion und Kation sind durch einen Gold-Gold-Kontakt von 3.1538(12) Å verknüpft. Es bilden sich wie bei **1** Zick-Zack-Ketten von Goldatomen in z-Richtung (Abb. 17), die jedoch nur an Au2 gewinkelt sind; die Winkel betragen an Au1 180.0° (symmetriebedingt), an Au2 158.25(2)°. Die Gold-Chlor-Bindung steht nahezu senkrecht auf dieser Kette [Cl-Au2-Au1 95.95(7)°] und etwa parallel zur x-Achse. Wie bei **1** stehen die Bindungsachsen der beiden Goldatome etwa senkrecht aufeinander, mit einem Torsionswinkel N-Au1...Au2-Cl -84.53(11)°.

Der Winkel zwischen der Ringebene des 3-Picolins und der Koordinationsebene von Au1 (Ebene durch die Atome N, Nⁱⁱ, Au2, Au2ⁱⁱ) beträgt 33.54(12)°.

Auch in **3** sind zwischen den Ketten schwache C-H-Wasserstoffbrücken vorhanden (s. Tab. 2.7).

Tab. 2.7 Wasserstoffbrücken in **3** mit H...Cl < 3 Å, nicht normalisiert

Brücke	H...Cl [Å]	C...Cl [Å]	C-H...Cl [°]
C1-H1...Cl ⁱⁱ	2.96	3.848(6)	156.0
C4-H4...Cl ⁱⁱⁱ	2.81	3.529(6)	133.5
C5-H5...Cl ^{iv}	2.72	3.602(6)	159.3

Operatoren ii 1-x, y, 1.5-z; iii 1.5-x, 1.5-y, 1-z; iv x, 1-y, z-0.5

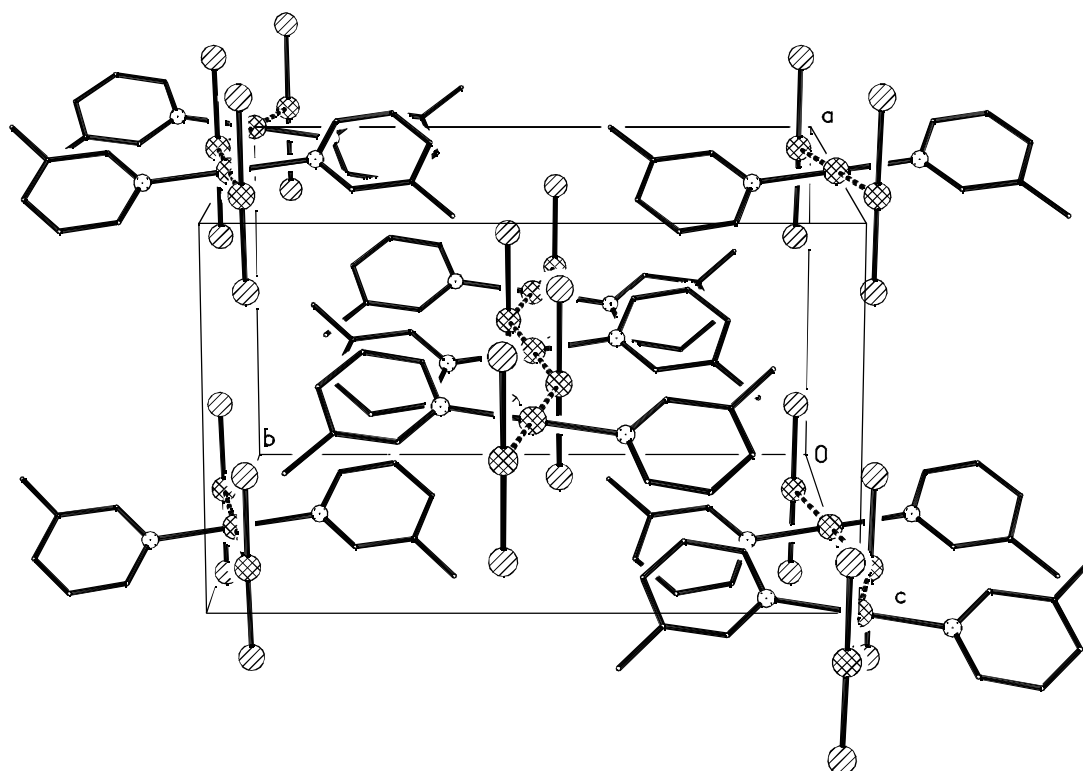


Abb. 17 Chloro(2-picolin)gold(I), **1**, Packungsbild entlang der x -Achse, der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Die unterbrochenen Linien stellen Gold-Gold-Wechselwirkungen dar.

Tab. 2.8 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3**

Au(1)-N	2.045(4)	N-C(5)	1.343(6)
Au(1)-Au(2)	3.1538(12)	N-C(1)	1.353(6)
Au(2)-Cl	2.2776(16)		
N ⁱ -Au(1)-N	180.0	Cl ⁱⁱ -Au(2)-Au(1)	84.23(7)
N ⁱ -Au(1)-Au(2)	90.56(11)	Au(1)-Au(2)-Au(1) ⁱⁱ	158.249(16)
N-Au(1)-Au(2)	89.44(11)	C(5)-N-C(1)	118.4(5)
Au(2)-Au(1)-Au(2) ⁱ	180.0	C(5)-N-Au(1)	120.6(3)
Cl-Au(2)-Cl ⁱⁱ	179.08(7)	C(1)-N-Au(1)	120.9(3)
Cl-Au(2)-Au(1)	95.95(7)		

Operatoren i $1-x, 1-y, 1-z$; ii $1-x, y, 1.5-z$

2.2.2 Austausch des Chloroliganden gegen $-C_6F_5$

Um den Einfluß des Anionliganden X auf die Struktur zu untersuchen, wurde die Reaktion von 3-Picolin mit $(tht)AuC_6F_5$ durchgeführt. Es wurde vermutet, daß bei $X = Cl$ in Lösung ein Ligandenaustausch stattfindet [s. Gl. (4)], der bei $X = C_6F_5$ nicht mehr gegeben sein sollte. Die Röntgenstrukturanalyse des Produkts zeigte die molekulare Verbindung Pentafluorphenyl(3-picolin)gold(I), **4**, (s. Abb. 18).

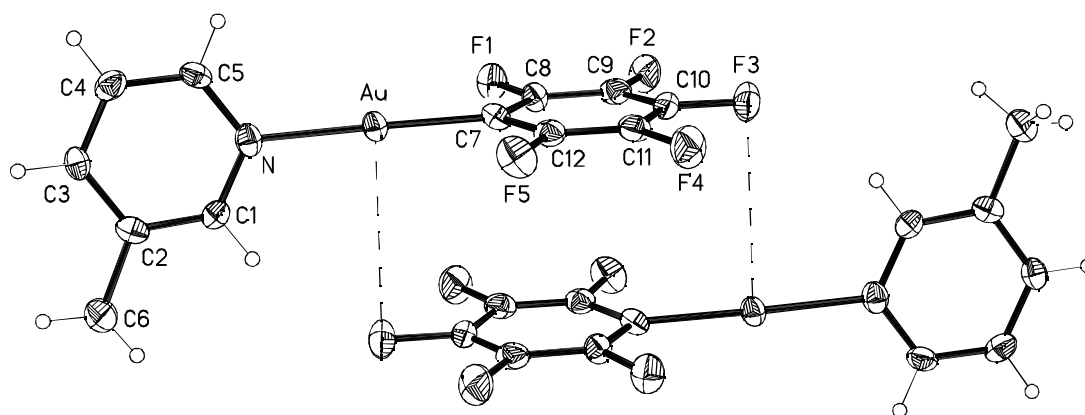


Abb. 18 Pentafluorphenyl(3-picolin)gold(I), **4**, dimer durch Gold-Fluor-Wechselwirkungen (gestrichelte Linie); asymmetrische Einheit nummeriert; Thermal ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Das Goldatom in **4** ist linear koordiniert [$N-Au-C7$ $178.4(2)^\circ$]. Die Gold-Stickstoff-Bindung ist mit $2.066(5)$ Å etwas länger als in **3** aber nahezu identisch zu der im Benzophenonazin(pentafluorphenyl)gold(I) ($2.069(5)$ Å)^[86]. Die Gold-Kohlenstoff-Bindung ist mit $1.995(6)$ Å kürzer als z.B. im Pentafluorphenyl(triphenylphosphin)-gold(I) ($2.07(2)$ Å)^[87], μ -[Bis(diphenylphosphino)methan]-bis(pentafluorphenyl)gold(I) ($2.082(14)$ und $2.077(14)$ Å)^[88] oder Pentafluorphenyl(triphenylphosphinselenido)-gold(I) ($2.037(4)$ Å)^[89], entspricht aber der Au-C-Bindungslänge im Benzophenonazin(pentafluorphenyl)gold(I) ($1.992(6)$ Å)^[86]. Diese Unterschiede in den Bindungslängen lassen sich mit dem *trans*-Einfluß der jeweiligen Liganden erklären; dieser ist bei 3-Picolin deutlich kleiner als bei Ph_3PSe , Ph_3P und $dppm$ ($Ph_2PCH_2PPh_2$), der von $-C_6F_5$ größer als der von $-Cl$.^[90]

Die Ringe der Liganden stehen in **4** etwa senkrecht aufeinander; der Winkel zwischen den Ebenen des 3-Picolins und des Pentafluorphenyls beträgt $80.59(9)^\circ$.

Die Goldatome zeigen keine Wechselwirkungen untereinander. Die Packung im Kristall könnte durch eine (allerdings sehr lange) Gold-Fluor-Wechselwirkung ($\text{Au}\cdots\text{F3}^i$ 3.507(4) Å s. Abb. 18, Operator $i x, 0.5 - y, z - 0.5$) und durch eine schwache C-H \cdots F-Wasserstoffbrücke ($\text{H1}\cdots\text{F3}^i$ 2.515, C1-H1 $\cdots\text{F3}^i$ 155.4°) unterstützt sein.

Eine entsprechende Anordnung (versetzte Stapelung) der Pentafluorphenylringe findet man auch in der Packung des Pentafluorphenyl(triphenylphosphin)gold(I)^[87] bzw. des Pentafluorphenyl(triphenylphosphanselenido)gold(I)^[89], allerdings sind dort die $\text{Au}\cdots\text{F}$ -Abstände mit 3.657 bzw. 3.755 Å noch größer.

Tab. 2.9 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **4**

Au-C(7)	1.995(6)	N-C(1)	1.349(7)
Au-N	2.066(5)	N-C(5)	1.352(7)
C(7)-Au-N	178.4(2)	C(12)-C(7)-C(8)	113.3(5)
C(1)-N-C(5)	118.0(5)	C(12)-C(7)-Au	124.2(4)
C(1)-N-Au	120.0(4)	C(8)-C(7)-Au	122.5(4)
C(5)-N-Au	122.0(4)		

2.2.3 Austausch des Chloroliganden gegen SbF_6^-

Um das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der ionischen Verbindung zu verschieben, wurden **1**, **3** und **14** unter Zugabe des entsprechendenamins (2-Picolin, 3-Picolin bzw. 2,4,6-Kollidin) mit AgSbF_6 umgesetzt [s.o., Gl. (5)].

Wie erwartet erhielt man die ionischen Verbindungen $[(\text{L}_2\text{Au})^+(\text{SbF}_6)^-]$, **2**, **5** bzw. **15**.

Von **5** wurden geeignete Kristalle für die Strukturanalyse erhalten (s. Abb. 19).

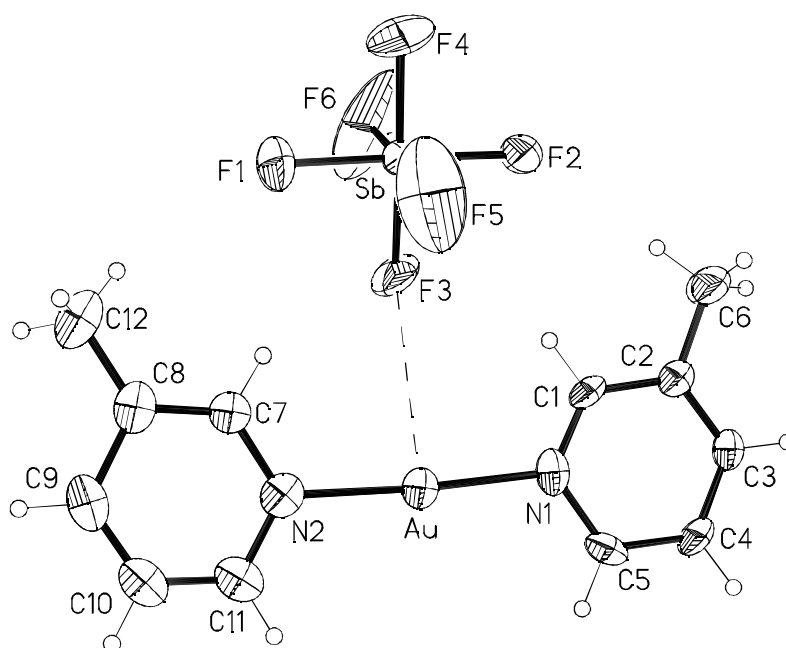


Abb. 19 Bis(3-picolin)gold(I)-hexafluoroantimonat, **5**, asymmetrische Einheit; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Alle Atome des Kations in **5** (bis auf die Protonen der Methylgruppen) liegen in einer Spiegelebene ($x, y, 0.25$). Zwei Fluoratome sowie das Antimonatom des Anions liegen ebenfalls in der Spiegelebene, die restlichen vier Fluoratome sind auf zwei Lagen fehlgeordnet (s. Abb. 83 in Abschnitt 9.3.1 im krist. Anhang).

Das Goldatom in **5** ist linear zwischen den beiden Amin-Liganden koordiniert [$N1-Au-N2$ $176.1(6)^\circ$], die Bindungslängen von $2.003(13)$ Å ($Au-N1$) und $2.015(14)$ Å ($Au-N2$) sind im Vergleich zu **1**, **3** und **4** deutlich verkürzt (s.u.), entsprechen aber den Au-N-Bindungslängen im Imidazol-Komplex $[(L_2Au)^+Cl^-]$ ^[74] von $2.000(5)$ Å und $2.011(5)$ Å. Unerwarteterweise bestehen auch in **5** zwischen den Goldatomen (da diese als Zentralatome von Kationen vorliegen) Gold-Gold-Kontakte von $3.4013(10)$ Å, ähnlich dem $(L_2Au)^+ \cdots (L_2Au)^+$ -Abstand in $pyAuCl$ von $3.416(4)$ Å^[76]; der Winkel $Au^{ii} \cdots Au \cdots Au^i$ beträgt $177.42(7)^\circ$, Operatoren i $x, 0.5-y, 0.5+z$; ii $x, 0.5-y, z-0.5$. Durch diese Kontakte bilden sich Ketten parallel zur z -Achse (s. Abb. 20).

Die Verkürzung der Au-N-Bindung im Vergleich zu den molekularen Verbindungen **1** und **4** kann man wieder auf den *trans*-Effekt zurückführen. Im Vergleich zu **3** kann die Verkürzung der Au-N-Bindungslänge nur über die unterschiedlichen Gold-Gold-

Wechselwirkungen gedeutet werden; bei **3** handelt es sich um Kation-Anion-Wechselwirkungen, bei **5** um Kation-Kation-Wechselwirkungen. Letztere scheinen als schwächere Wechselwirkung die Au-N-Bindungslänge nicht zu beeinflussen, da diese in **5** derjenigen im Imidazol-Komplex entspricht, in dem keine Gold-Gold-Wechselwirkungen vorhanden sind.

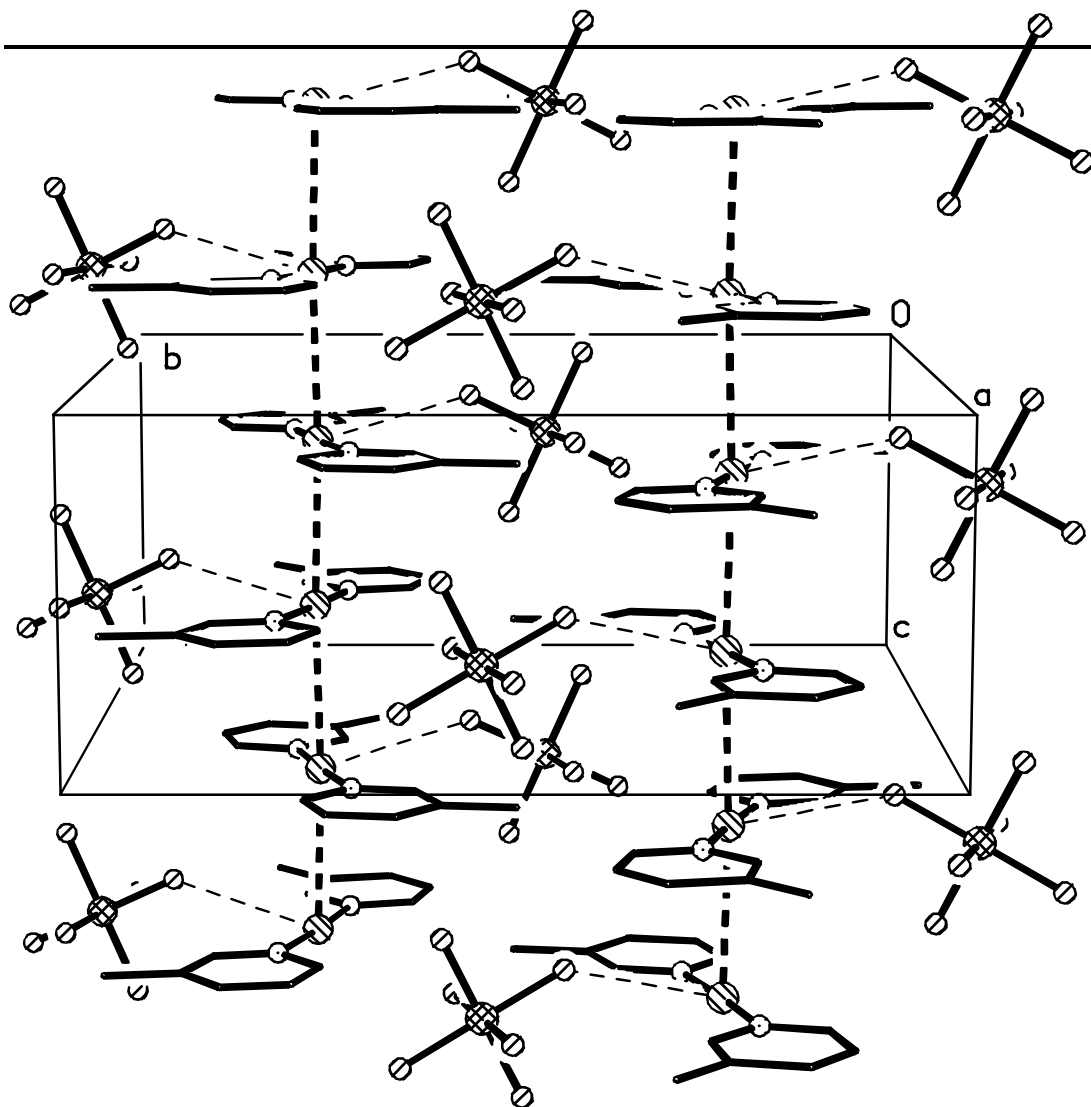


Abb. 20 Bis(3-picolin)gold(I)-hexafluoroantimonat, **5**, Projektion des Packungsbildes entlang der *x*-Achse; der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Die unterbrochenen Linien stellen Gold-Gold-Wechselwirkungen (dick) bzw. Gold-Fluor-Wechselwirkungen (dünn) dar.

Das Goldatom in **5** zeigt einen Wechselwirkungskontakt mit einem der auf zwei Lagen fehlgeordneten Fluoratome des Antimonats ($\text{F3} \cdots \text{Au}$ 3.318(13) Å).

Die Koordinationsebene des Goldatoms (N1 , N2 , Au^{ii} , Au^{i}) steht senkrecht zur Spiegelebene [$\text{N1-Au} \cdots \text{Au}^{\text{ii}}$ 90.455(14)°]. Die durch Gold-Gold-Wechselwirkungen verknüpften Kationen sind mit folgenden Torsionswinkeln gegeneinander verdreht: $\text{N1-Au} \cdots \text{Au}^{\text{ii}}\text{-N1}^{\text{ii}}$ -41.4(8)°, $\text{N1-Au} \cdots \text{Au}^{\text{ii}}\text{-N2}^{\text{ii}}$ 142.6(5)°, $\text{N2-Au} \cdots \text{Au}^{\text{ii}}\text{-N2}^{\text{ii}}$ -33.5(8)°.

Tab. 2.10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **5**

Au-N(1)	2.003(13)	N(1)-C(1)	1.307(19)
Au-N(2)	2.015(14)	N(1)-C(5)	1.39(2)
Au-F(3)	3.318(13)	N(2)-C(11)	1.338(19)
Au-Au^{i}	3.4013(10)	N(2)-C(7)	1.397(18)
N(1)-Au-N(2)	176.1(6)	$\text{Au}^{\text{i}}\text{-Au-Au}^{\text{ii}}$	177.42(7)
N(1)-Au-F(3)	86.6(5)	C(1)-N(1)-C(5)	119.5(16)
N(2)-Au-F(3)	89.6(4)	C(1)-N(1)-Au	121.6(12)
$\text{N(1)-Au-Au}^{\text{i}}$	90.455(14)	C(5)-N(1)-Au	118.8(12)
$\text{N(2)-Au-Au}^{\text{i}}$	89.629(13)	C(11)-N(2)-C(7)	119.9(16)
$\text{F(3)-Au-Au}^{\text{i}}$	105.53(18)	C(11)-N(2)-Au	120.3(13)
$\text{F(3)-Au-Au}^{\text{ii}}$	76.94(18)	C(7)-N(2)-Au	119.8(10)

Operatoren i x , 0.5 - y , 0.5 + z , ii x , 0.5 - y , z - 0.5

2.2.4 Disproportionierung beim Austausch des Anionliganden

Bei der Umsetzung von **3** mit AgSbF_6 ohne Zusatz von 3-Picolin erhielt man nach dem Umkristallisieren ebenfalls farblose Kristalle, allerdings war hier die Probe nicht einheitlich. Die durchgeführte Kristallstrukturanalyse zeigte, daß es sich um die Verbindung [*trans*-(L_2AuCl_2)⁺ SbF_6^-], **6**, handelt (s. Abb. 21).

Das Goldatom sowie die beiden Chloratome liegen in **6** auf einer zweizähligen Achse, das Antimonatom auf einem Inversionszentrum.

Das Goldatom in **6** ist quadratisch-planar koordiniert, N-Au-Cl1 89.8(3)°, N-Au-Cl2 90.2(3)°, N-Au-Nⁱ 179.6(5)°, Cl1-Au-Cl2 180.0° (symmetriebedingt; Operator $i = 1-x, y, 0.5-z$). Die Au-N Bindungslänge von 2.019(7) Å entspricht der Au-N Bindungslänge in **5**, ist aber etwas länger als im Pyrazolat-Komplex [Au-μ-{3,5-(C₆H₅)₂C₃HN₂}]₃Cl₂^[91] (Au1-N1 2.000(15) Å, Au1-N6 1.986(14) Å) oder in [*trans*-(AuCl₂(py)₂)]-Cl·H₂O^[92] (Au-N1 1.976(8) Å, Au-N2 1.966(7) Å).

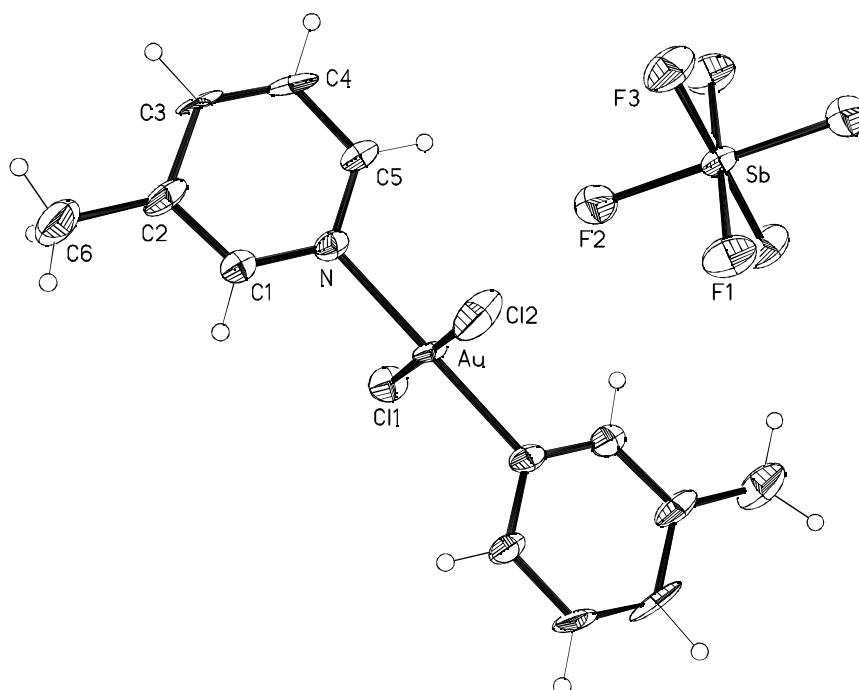


Abb. 21 *trans*-Dichloro-bis(3-picolin)-gold(III)-hexafluoroantimonat, **6**, asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Die Au-Cl Bindungslängen in **5** von 2.272(5) Å (Au-Cl1) und 2.271(6) Å (Au-Cl2) entsprechen denen im Au^{III}-Pyridin-Komplex (Au-Cl1 2.277(4) Å, Au-Cl2 2.270(4) Å) und denen im Pyrazolat-Komplex (Au1-Cl1 2.274(7) Å, Au1-Cl2 2.284(7) Å). Die Koordinationsebene des Goldatoms (Cl1, Cl2, N, Nⁱ) bildet mit der Ringebene des 3-Picolins einen Winkel von 81.5(3)°, die beiden Ringebenen der 3-Picolin-Liganden schneiden sich unter einem Winkel von 17.19(14)°.

Jedes Goldatom zeigt zwei Wechselwirkungskontakte zu Fluoratomen der Antimonat-anionen; die Abstände betragen jeweils 3.225(7) Å ($\text{Au}\cdots\text{F2}$). Durch diese Kontakte bilden sich Kation-Anion-Ketten parallel zur Flächendiagonalen $(-1\ 0\ 1)$ (s. Abb. 22).

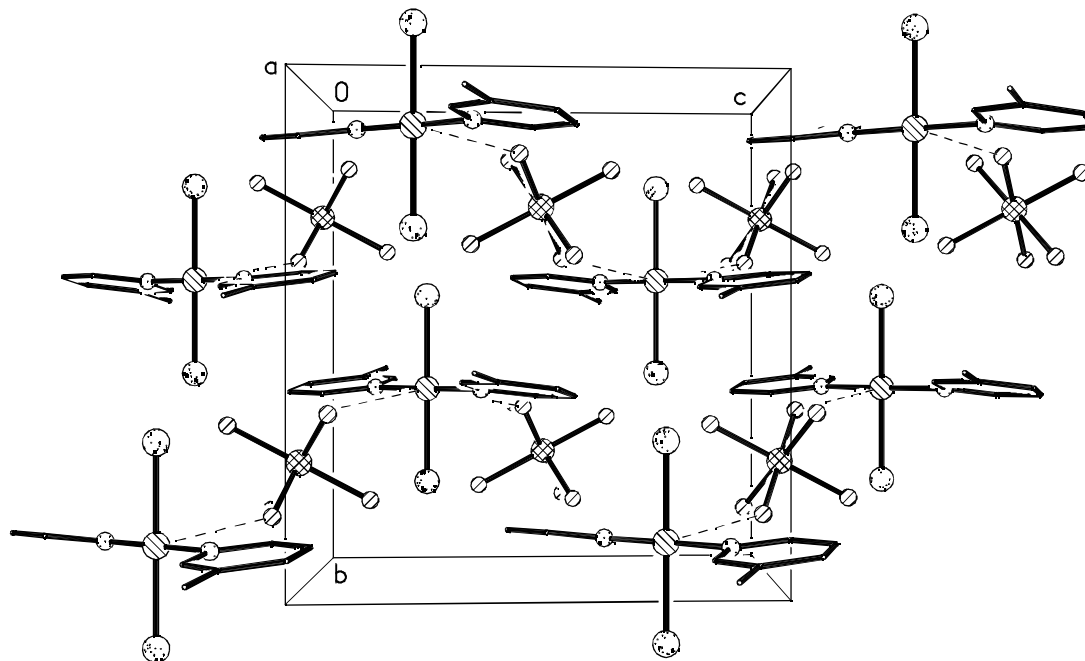


Abb. 22 *trans*-Dichloro-bis(3-picolin)-gold(III)-hexafluoroantimonat, **6**, Kettenbildung entlang $(-1\ 0\ 1)$ durch $\text{Au}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich

Tab. 2.11 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **6**

Au-N	2.019(7)	N-C(1)	1.331(13)
Au-Cl(2)	2.271(6)	N-C(5)	1.351(12)
Au-Cl(1)	2.272(5)		
N-Au-N ⁱ	179.6(5)	C(1)-N-C(5)	121.1(8)
N-Au-Cl(2)	90.2(3)	C(1)-N-Au	119.0(6)
N-Au-Cl(1)	89.8(3)	C(5)-N-Au	119.9(7)
Cl(2)-Au-Cl(1)	180.0		

Operator i 1-x, y, 0.5-z

2.2.5 Variation des aromatischen Aminliganden

Um den Einfluß des Liganden L auf den zu bildenden Komplex zu untersuchen, wurde versucht, weitere Gold(I)-Komplexe mit aromatischen Aminen darzustellen.

Dies war nur bei Verwendung von Chinolin erfolgreich, es wurde ein Komplex mit der Summenformel LAuCl erhalten (**16**). In der Struktur sind keine ausgedehnten Gold-Gold-Kontakte zu erwarten, da **16** keine Lumineszenz zeigt.

Keine Reaktion wurde bei der Verwendung von Pyrazin (1,4-Diazin), 2-Picolinsäure, 2-Picolinsäureethylester, Thieno[2,3-c]pyridin^[93] und 4-Iodpyridin beobachtet. Bei diesen Verbindungen sind die Donoreigenschaften des Stickstoffs im aromatischen Ring demnach zu gering, um mit Gold einen stabilen Komplex zu bilden.

Um den Einfluß des Liganden Tetrahydrothiophen auszuschließen, wurde Pyrazin und die 2-Picolinsäure in einem weiteren Versuch mit COAuCl umgesetzt. Auch hier wurde kein Gold-Amin-Komplex erhalten; COAuCl zersetzte sich im Laufe der Reaktion.

Den zum Pyridin-Komplex analogen Pyrrol-Komplex ausgehend vom $(\text{tht})\text{AuCl}$ darzustellen, gelang nicht. Bei Verwendung von Carbazol trat keine Reaktion ein.

2.2.6 Schlußfolgerung

Es ist möglich, Gold als „weiches“ Metallatom an Liganden über das „harte“ Stickstoffatom in aromatischen Aminen zu komplexieren, wenn die Donoreigenschaften des Stickstoffs unterstützt werden. Bei Pyridin ist z.B. das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in jeder der Resonanzstrukturen am N lokalisiert, beim Pyrrol ist das freie Elektronenpaar über den Ring delokalisiert.^[94] Beim Pyrazin wiederum erhält jeder Stickstoff durch die Resonanz positive Ladungsanteile, wodurch die Donoreigenschaft des Stickstoffs geschwächt wird.

Beim 4-Iodpyridin liegt die geringe Reaktivität zum einen vermutlich ebenfalls in der Resonanzstabilisierung begründet (+M-Effekt), zum anderen wird sich hier der -I-Effekt des Iods bemerkbar machen. Bei der 2-Picolinsäure und dem 2-Picolinsäureester wird die geringe Reaktivität in erster Linie auf den -I-Effekt der COO -Gruppe

zurückzuführen sein. Die Komplexstabilität der Gold-Komplexe mit den Methylpyridinen andererseits wäre dann auf den +I-Effekt der Methylgruppen zurückzuführen. Diese Einflüsse sind bei Pyridin besonders stark in *ortho*- und *para*-Position.

2.3 Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden des Typs R₂NH

Die Stickstoffatome der Amin-Liganden sind jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert, entsprechend der zu erwartenden sp³-Hybridisierung. Bei den heterozyklischen Liganden sind die größten Winkel jeweils die unter Goldbeteiligung.

2.3.1 Molekular — Ionisch

Die Reaktionen zwischen (tht)AuCl und den Aminen Pyrrolidin, Piperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 4-Methylpiperidin, Morpholin, Piperazin, Diethylamin und Dicyclohexylamin ergaben farblose Produkte (**17a/b**, **18**, **20**, **21**, **22**, **23**, **24** bzw. **25**), welche aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert wurden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Produkte ergab, daß **20**, **21**, **23**, **24** und **25** als molekulare Verbindung LAuCl kristallisierten [Typ (i)], **17b**, **18** und **22** dagegen als ionische Verbindung (L₂Au)⁺Cl⁻ [Typ (ii)]. Bei **17a** liegen beide Strukturtypen im selben Kristall vor; diese Kristalle wurden als Nebenprodukt aus der Mutterlösung der Kristallisation von **17b** erhalten. Die Umsetzung von N-Methyl-aminocyclophan mit (tht)AuCl ergab kein Produkt.

[(pip)₂Au⁺Cl⁻] war schon früher erhalten worden, die daraus gezüchteten Kristalle bestanden allerdings aus pipAuCl-Tetrameren (s. Abb. 30).^[73]

Das Beispiel der beiden Piperidin-Gold(I)-Verbindungen legt die Vermutung nahe, daß zwischen den beiden Strukturtypen energetisch kein großer Unterschied besteht, analog zu den Beobachtungen an den Strukturen der aromatischen Amine und den Berechnungen von PYYKKÖ *et al.*^[34b] (s. S. 10).

Unterstützt wird diese Vermutung durch die Kristallstrukturanalyse von **17a**, die ergab, daß es sich bei den erhaltenen Kristallen um die Verbindung $[(L_2Au)^+Cl^- \cdot 2 (LAuCl)]$ handelte, bei der die Strukturelemente der Typen (i) und (ii) nebeneinander vorliegen (s. Abb. 23).

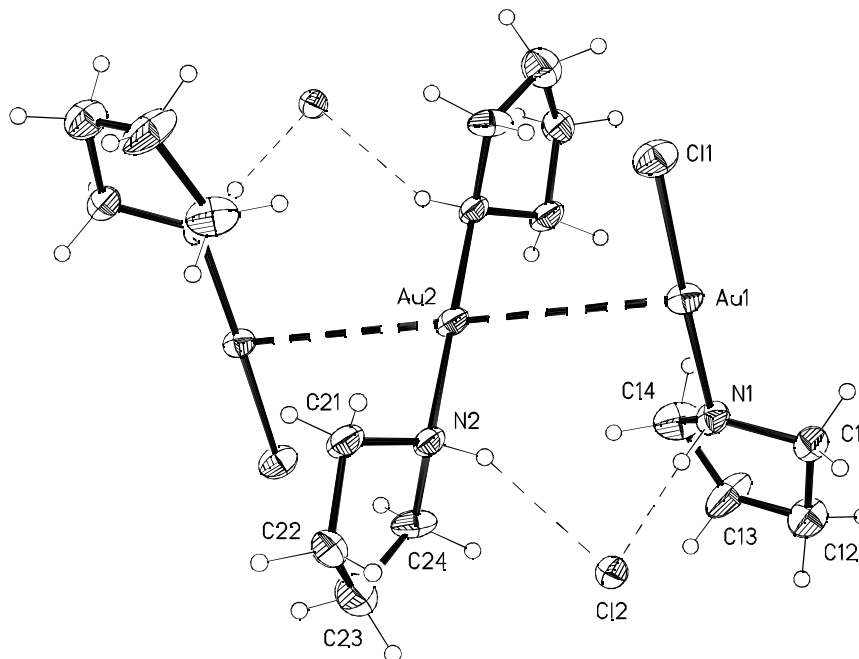


Abb. 23 (Pyrrolidin)₄Au₃Cl₃, **17a**, asymmetrische Einheit nummeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen aurophile Wechselwirkungen (dick) bzw. Wasserstoffbrücken (dünn) dar. [Die Chloridanionen liegen auf zweizähligen Achsen und sind daher nur halb besetzt.]

Die Goldatome der molekularen Einheit LAuCl (Au1) liegen auf allgemeinen Lagen, das Goldatom des (L₂Au)⁺-Kations (Au2) liegt auf einem Inversionszentrum, die Chloridanionen (Cl2) auf zweizähligen Achsen.

Die Goldatome in **17a** sind linear koordiniert (N1-Au1-Cl1 178.5(2)°, N2-Au2-N2 180°). Die Au-N-Bindungslängen von 2.048(6) Å (Au1) und 2.042(6) Å (Au2) können als gleich angesehen werden, dies deutet auf einen ähnlich großen *trans*-Einfluß des Chloro- und des Pyrrolidinliganden hin. Die Au-N-Bindungslängen entsprechen denen in pipAuCl (2.068(18) Å)^[73] und pyAuCl (2.08(3) und 2.10(4) Å)^[76], sind aber länger als diejenigen im Imidazol-Komplex (2.000(5) und 2.011(5) Å)^[74] oder in [Au(NH₃)₂⁺ Br⁻] (2.01(2) bis 2.03(2) Å)^[95]. Die Au1-Cl1-Bindungslänge von 2.257(2) Å entspricht der von 2.256(8) Å in pipAuCl^[73].

Die Pyrrolidinringe zeigen verzerrte Briefumschlag- (N2, C21–C24; mit C21 als „Umschlagspitze“) bzw. Halbsesselkonformation (N1, C11–C14; mit C13 auf der gedachten C₂-Achse),¹³ mit Au in äquatorialer Position. Die mittlere Abweichung der Atome zur besten Ebene durch den Ring beträgt jeweils 0.17 Å.

In der Kristallstruktur von **17a** wird durch die sekundären Bindungen (Gold-Gold-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken) eine komplexe Sekundärstruktur aufgebaut (s. Abb. 24).

Es sind zwei unterschiedliche Gold-Gold-Kontakte vorhanden: Au1⋯Au1', 3.2041(7) Å (Au1' generiert über die zweizählige Achse) und Au1⋯Au2, 3.5834(4) Å. Durch diese Kontakte bilden sich Ketten mit Hauptrichtung entlang der Flächendiagonale (1 0 1). Die Ketten sind linear an Au2 (durch die Symmetrie) und gewinkelt [131.188(11)°] an Au1. Jeder Amin-Wasserstoff ist an einer Wasserstoffbrücke zu einem Chloridanion beteiligt, wodurch dieses das Akzeptoratom für jeweils vier Wasserstoffbrücken bildet (s. Tab. 2.12). Bei einer Datenbankanalyse^[96] wurden für normalisierte R₂N-H⋯Cl[−]-Wasserstoffbrücken mittlere Werte von 2.221(7) für H⋯Cl und 3.181(6) Å für N⋯Cl gefunden. Die Wasserstoffbrücken in **17a** sind vergleichbar (durch die Normalisierung können die Werte der Brückenlängen, in Abhängigkeit vom Winkel, um bis zu 0.1 Å kürzer werden). Die Winkel am Chloridanion betragen 88.8(2) (N1⋯Cl2⋯N1'), 173.6(2) (N2⋯Cl2⋯N2') und 80.4(2)° (N1⋯Cl2⋯N2). Abschließend sind noch die sehr langen und daher als schwach anzusehenden Kontakte von 4.018(2) Å zwischen Cl2 und jeweils zwei Goldatomen Au1 zu erwähnen.

Tab. 2.12 Wasserstoffbrücken in **17a**, nicht normalisiert

Brücke	H⋯Cl [Å]	N⋯Cl [Å]	N-H⋯Cl [°]	N ₁
N1-H1⋯Cl2	2.28(2)	3.179(6)	172(7)	D ₂ ¹ (3)
N2-H2⋯Cl2	2.44(4)	3.284(6)	153(6)	C ₂ ¹ (6)

¹³ Torsionswinkel s. krist. Anhang

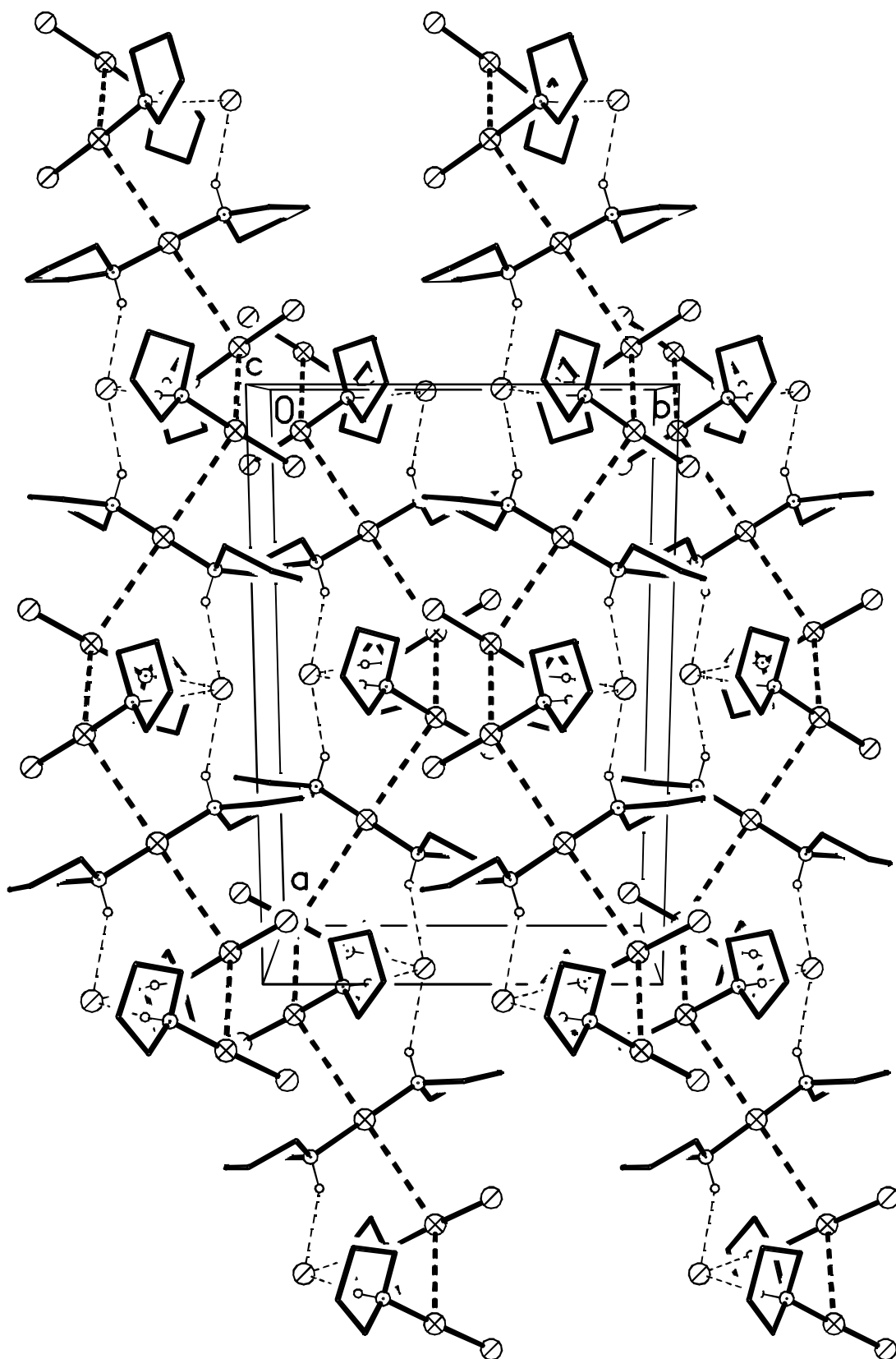


Abb. 24 $(\text{Pyrrolidin})_4\text{Au}_3\text{Cl}_3$, **17a**, Packungsbild entlang der z -Achse; der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Die unterbrochenen Linien stellen Gold-Gold-Wechselwirkungen (dick) bzw N-H \cdots Cl-Wasserstoffbrücken (dünn) dar.

Das gemeinsame Auftreten von aurophilen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken wurde auch von SCHMIDBAUR *et al.* in der Struktur von (Isocyanid)gold(I) Thiosalicylat beobachtet,^[97] VICENTE *et al.* vermuten, daß die Wasserstoffbrücken in der Struktur des Imino-gold(I)-Komplexes $[\text{Au}(\text{NH}=\text{CMe}_2)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ stabilisierende Wirkung haben.^[98]

Tab. 2.13 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 17a

Au(1)-N(1)	2.048(6)	Au(2)-Au(1) ⁱⁱ	3.5834(4)
Au(1)-Cl(1)	2.2568(18)	N(1)-C(11)	1.473(10)
Au(1)-Au(1) ⁱ	3.2041(7)	N(1)-C(14)	1.493(9)
Au(1)-Au(2)	3.5834(4)	N(2)-C(21)	1.490(9)
Au(2)-N(2)	2.042(6)	N(2)-C(24)	1.508(9)
Au(2)-N(2) ⁱⁱ	2.042(6)		
N(1)-Au(1)-Cl(1)	178.54(19)	N(2)-Au(2)-Au(1)	91.02(18)
N(1)-Au(1)-Au(1) ⁱ	91.54(18)	Au(1) ⁱⁱ -Au(2)-Au(1)	180.0
Cl(1)-Au(1)-Au(1) ⁱ	87.44(5)	C(11)-N(1)-C(14)	103.8(6)
N(1)-Au(1)-Au(2)	87.85(18)	C(11)-N(1)-Au(1)	116.4(5)
Cl(1)-Au(1)-Au(2)	93.61(5)	C(14)-N(1)-Au(1)	117.8(5)
Au(1) ⁱ -Au(1)-Au(2)	131.188(11)	C(21)-N(2)-C(24)	104.7(6)
N(2)-Au(2)-N(2) ⁱⁱ	180.0	C(21)-N(2)-Au(2)	115.1(4)
N(2)-Au(2)-Au(1) ⁱⁱ	88.98(18)	C(24)-N(2)-Au(2)	116.1(4)

Operatoren i 1 - x, y, 0.5 - z, ii 0.5 - x, 0.5 - y, -z

Nach Wiederholung der Reaktion und der Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Petrolether bei -18°C wurden Kristalle erhalten, deren Elementaranalyse sich deutlich von der für **17a** erwarteten unterschied. Eine daraufhin durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab, daß es sich bei diesen Kristallen um die ionische Verbindung $[(\text{pyrr})_2\text{Au}^+\text{Cl}^-]$ (pyrr = Pyrrolidin) handelte, die zusammen mit Dichlormethan auskristallisiert war (**17b**). Aus der Mutterlösung dieser Kristallisation wurden dann bei Raumtemperatur wieder Kristalle von **17a** erhalten.

17b kristallisierte mit zwei Dichlormethanmolekülen pro drei Formeleinheiten des Goldkomplexes (s. Abb. 25). Au1 liegt auf einer allgemeinen Lage, Au2 auf einer zweizähligen Achse, Cl1 auf einem Inversionszentrum und Cl2 wieder auf einer

allgemeinen Lage. Die Goldatome sind linear koordiniert (N2-Au1-N1 175.0(3), N3-Au2-N3' 179.6(4)°), mit Au-N Bindungslängen von 2.055(7) (Au1-N1), 2.052(6) (Au1-N2) und 2.052(5) Å (Au2-N3). Diese Bindungslängen liegen im Rahmen der in **17a** und in pipAuCl bestimmten Au-N-Bindungslängen (2.042(6) und 2.048(6) bzw. 2.068(18) Å). Die Pyrrolidinringe mit N1 bzw. N3 zeigen Halbsesselkonformation (mit C11 bzw. C34 auf der gedachten C₂-Achse), der Pyrrolidinring mit N2 Briefumschlagkonformation (mit N2 als „Umschlagspitze“).¹⁴ Au ist jeweils in äquatorialer Position koordiniert. Die mittlere Abweichung der Atome zur besten Ebene durch den Ring beträgt für die Pyrrolidinringe mit N1 und N2 0.17 Å, für den dritten Ring 0.18 Å.

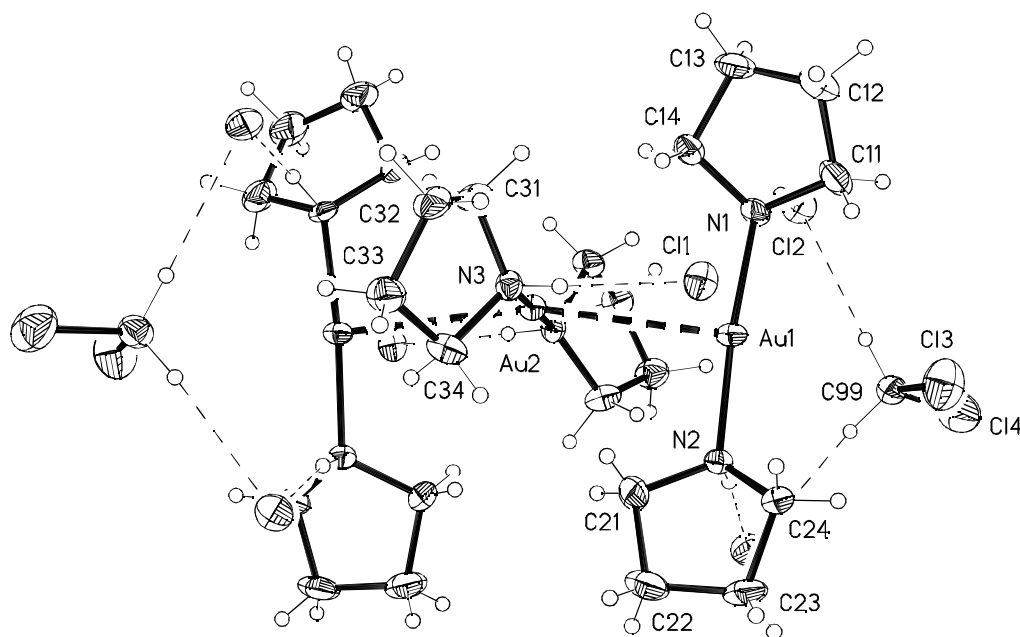


Abb. 25 Bis(pyrrolidin)gold(I)chlorid-Dichlormethan (3/2), **17b**; asymmetrische Einheit numeriert; Thermaellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Die Kationen der Formeleinheit bilden über eine zweizählige Achse Trimere (Au1...Au2...Au1') durch Au...Au-Kontakte (3.2790(7) Å). Die N-Au-N-Bindungsachsen stehen nahezu senkrecht aufeinander [Torsionswinkel N1-Au1...Au2-N3 87.3(3), N2-Au1...Au2-N3 -93.2(3)°].

Das Wasserstoffatom an N3 bildet eine Wasserstoffbrücke zu Cl1 (s. Tab. 2.14). Durch

¹⁴ Torsionswinkel s. krist. Anhang

diese Wasserstoffbrücke werden die Trimere zu Ketten entlang (0 0 1) verknüpft. Der Aufbau der Kette wird durch kurze Kontakte des Cl1-Anions zu den Au1-Goldatomen ($\text{Au1}\cdots\text{Cl1}$ 3.176(1) Å) unterstützt (s. Abb. 26).

Die Wasserstoffatome an N1 und N2 bilden Wasserstoffbrücken zu Cl2. Über diese Kontakte werden die Ketten verknüpft; eine Schicht senkrecht auf (0 0 1) ist in Abb. 27 dargestellt. Die Dichlormethanmoleküle sind in die Schicht mit eingebunden. Die beiden Wasserstoffatome des Dichlormethans bilden nicht-konventionelle Wasserstoffbrücken $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ zu den Cl2-Anionen (s. Tab. 2.14) und unterstützen damit das Kettenmotiv parallel zu (0 1 0) in der Schicht. Die $\text{C-H}\cdots\text{Cl}^-$ -Wasserstoffbrücken entsprechen dem Mittelwerten von 2.53(3) ($\text{H}\cdots\text{Cl}$) bzw. 3.57(3) Å ($\text{C}\cdots\text{Cl}$) für Wasserstoffbrücken, an denen Dichlormethan als Donor beteiligt ist.^[96]

Ein Chloratom des Dichlormethans (Cl3) zeigt einen schwachen Kontakt zu Au1 ($\text{Au}\cdots\text{Cl}$ 3.635(3) Å), das zweite Chloratom einen Kontakt zum symmetrieäquivalenten Chloratom des nächsten Dichlormethanmoleküls ($\text{Cl4}\cdots\text{Cl4}^i$ 3.547(5) Å, Operator i 1 - x , 1 - y , - z). Chlor-Chlor-Kontakte sind schwächere sekundäre Bindungen als Wasserstoffbrücken. Sie können durch die anisotrope Ladungsdichteverteilung am Chloratom erklärt werden.^[99]

Durch die $\text{C-H}\cdots\text{Cl}^-$ - und $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte des Dichlormethans bilden sich wabenartige Schichten senkrecht auf (0 0 1). Die an den „Waben“ beteiligten sekundären Bindungen haben wahrscheinlich stabilisierenden Einfluß auf die Struktur.

Senkrecht durch diese „Waben“ verlaufen wiederum die oben besprochenen Ketten aus trimeren Kationen (s. Abb. 26, 27 und Umschlagsabbildung).

Tab. 2.14 Wasserstoffbrücken in **17b**, nicht normalisiert

Brücke	H...Cl [Å]	D...Cl [Å]	D-H...Cl [°]	N ₁
N1-H1...Cl2	2.35(7)	3.149(7)	149(9)	D
N2-H2...Cl2 ⁱⁱ	2.32(5)	3.186(7)	171(7)	D
N3-H3...Cl1	2.44(4)	3.311(5)	175(5)	C ₂ ^l (6)
C99-H99A...Cl2 ⁱⁱⁱ	2.63	3.625(9)	179	D
C99-H99B...Cl2 ^{iv}	2.64	3.625(8)	174	D

Operatoren ii 1.5 - x, 0.5 + y, 0.5 - z; iii x - 0.5, y - 0.5, z; iv 1 - x, y, 0.5 - z

Tab. 2.15 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **17b**

Au(1)-N(2)	2.052(6)	Au(2)-N(3)	2.052(5)
Au(1)-N(1)	2.055(7)	Au(2)-Au(1) ⁱ	3.2790(7)
Au(1)-Au(2)	3.2790(7)	N(3)-C(31)	1.485(9)
N(1)-C(14)	1.492(10)	N(3)-C(34)	1.508(9)
N(1)-C(11)	1.516(9)	C(99)-Cl(3)	1.755(7)
N(2)-C(21)	1.466(10)	C(99)-Cl(4)	1.761(8)
N(2)-C(24)	1.485(9)		
N(2)-Au(1)-N(1)	175.0(3)	N(3)-Au(2)-N(3) ⁱ	179.6(4)
N(2)-Au(1)-Au(2)	93.49(19)	N(3)-Au(2)-Au(1) ⁱ	91.29(14)
N(1)-Au(1)-Au(2)	91.49(17)	N(3)-Au(2)-Au(1)	88.65(14)
C(14)-N(1)-C(11)	104.4(6)	Au(1) ⁱ -Au(2)-Au(1)	164.762(17)
C(14)-N(1)-Au(1)	116.9(5)	C(31)-N(3)-C(34)	104.9(5)
C(11)-N(1)-Au(1)	112.6(5)	C(31)-N(3)-Au(2)	115.4(4)
C(21)-N(2)-C(24)	102.8(6)	C(34)-N(3)-Au(2)	116.3(4)
C(21)-N(2)-Au(1)	117.7(5)	Cl(3)-C(99)-Cl(4)	110.6(4)
C(24)-N(2)-Au(1)	115.3(5)		

Operator i 1 - x, y, 0.5 - z

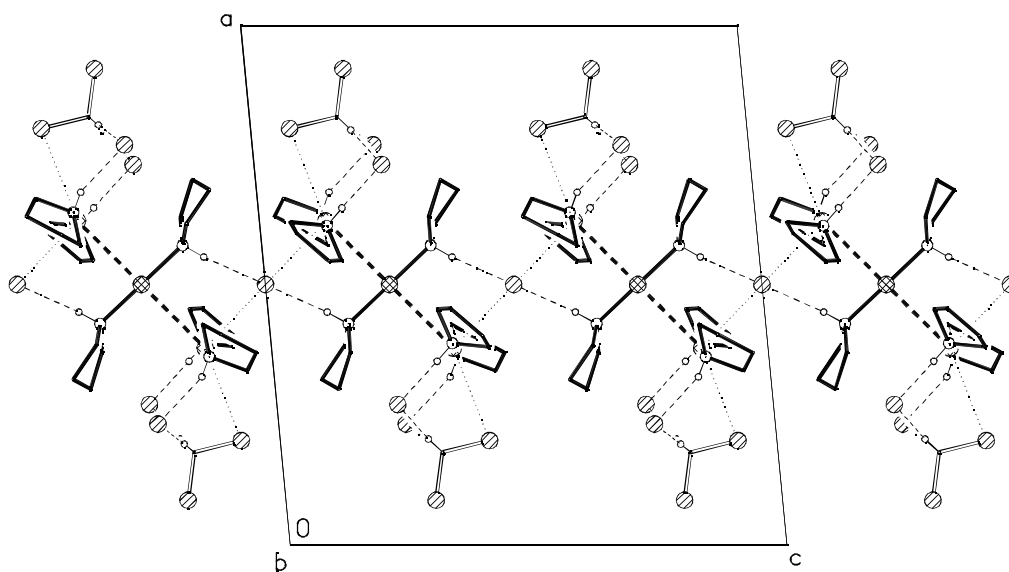


Abb. 26 Bis(pyrrolidin)gold(I)chlorid-Dichlormethansolvat (3/2), **17b**, Trimerbildung durch aurophile Wechselwirkungen, Kettenbildung parallel zu (0 0 1) durch Wasserstoffbrücken. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen sekundäre Bindungen des Typs Au...Au (dick), H...Cl (dünn) bzw. Au...Cl (gepunktet) dar.

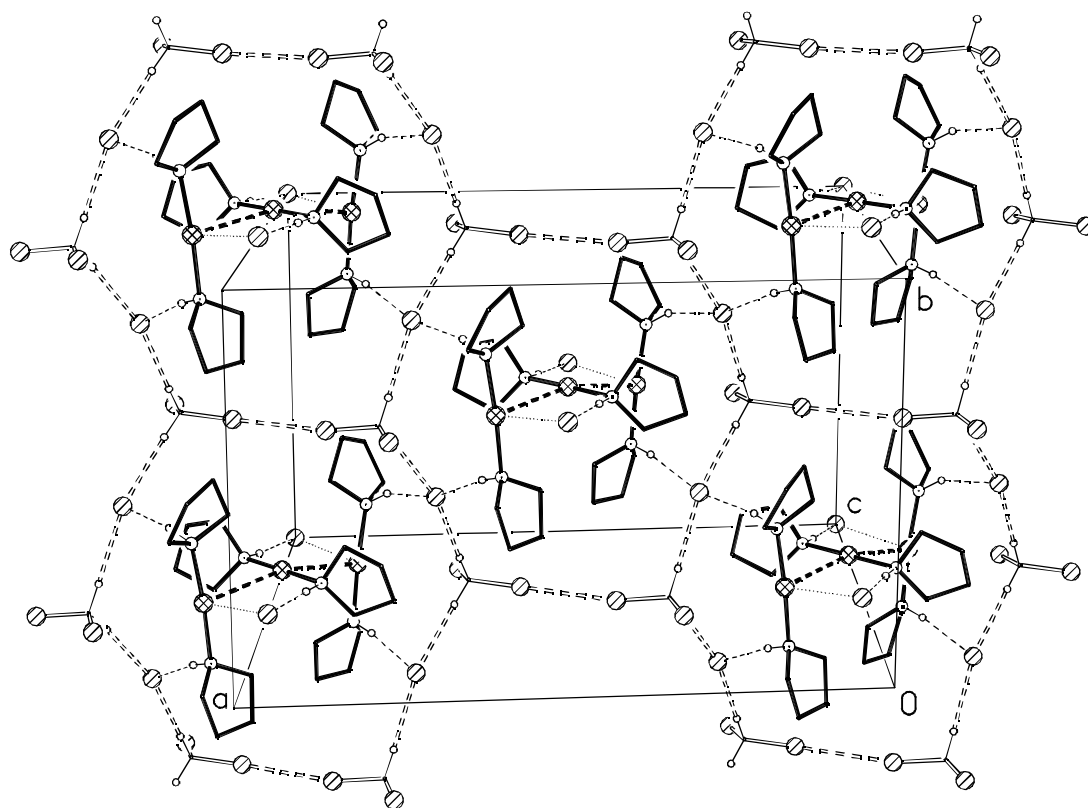


Abb. 27 Bis(pyrrolidin)gold(I)chlorid-Dichlormethansolvat (3/2), **17b**, Schichtbildung durch Wasserstoffbrücken parallel zur xy-Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Au...Au (dick), C-H...Cl⁻ bzw. Cl...Cl⁻ (offen), N-H...Cl⁻ (dünn) und Au...Cl⁻ (gepunktet) dar.

2.3.2 Wasserstoffbrücken — Gold-Gold-Wechselwirkungen

Wasserstoffbrücken und aurophile Wechselwirkungen sind sowohl bei **17a** als auch bei **17b** am Strukturaufbau beteiligt. Der eine der beiden Gold-Gold-Kontakte in **17a** ist relativ lang (3.5834(4) Å, Au1...Au2) und daher vermutlich nicht sehr stark. Der zweite Kontakt ist deutlich kürzer (3.2041(7) Å, Au1...Au1', s. Abb. 23, 24). Die beiden unterschiedlichen Wasserstoffbrücken dagegen sind nicht sehr lang (N1...Cl2 3.179(6), N2...Cl2 3.284(6) Å) und haben wahrscheinlich stabilisierenden Einfluß.

In der Struktur von **17b** sind die Gold-Gold-Kontakte am Aufbau der Trimere aus (L₂Au)⁺-Einheiten beteiligt (s. Abb. 25, 26, Au1...Au2 3.2790(7) Å). Auch diese Kontakte sind nicht sehr kurz. Nur eine der drei kristallographisch unabhängigen Wasserstoffbrücken in **17b**, N3-H...Cl1, kann von der Geometrie her die Gold-Gold-Kontakte unterstützen (zusammen mit dem Gold-Chlor-Kontakt, s. Abb. 26). Diese Wasserstoffbrücke (N3...Cl1 3.311(5) Å) ist etwas länger als diejenigen in **17a**.

Im folgenden soll nun untersucht werden, ob zwischen der Länge der Gold-Gold-Kontakte auf der einen und der Länge der Wasserstoffbrücke auf der anderen Seite ein Zusammenhang festzustellen ist. Zum Vergleich werden die Struktur von [(pip)₂Au⁺Cl⁻], **18**, sowie die Strukturen der Verbindungen LAuCl mit L = Piperidin,^[73] 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, **20**, und Dicyclohexylamin, **25**, betrachtet.

Bis(piperidin)gold(I)chlorid, **18**

In **18** ist das Gold-Atom linear koordiniert [N1-Au-N2 179.0(3)°]. Die Gold-Stickstoff-Bindungslängen von 2.050(6) (Au-N1) und 2.055(6) Å (Au-N2) entsprechen denen in **17b** (2.052(6) bis 2.055(7) Å). Der Piperidinring liegt in Sesselkonformation vor,¹⁵ mit Au in äquatorialer Position. Die Amin-Wasserstoffatome sind an vergleichsweise kurzen Wasserstoffbrücken zum Chloridion beteiligt (s. Tab. 2.16).

¹⁵ Torsionswinkel s. krist. Anhang

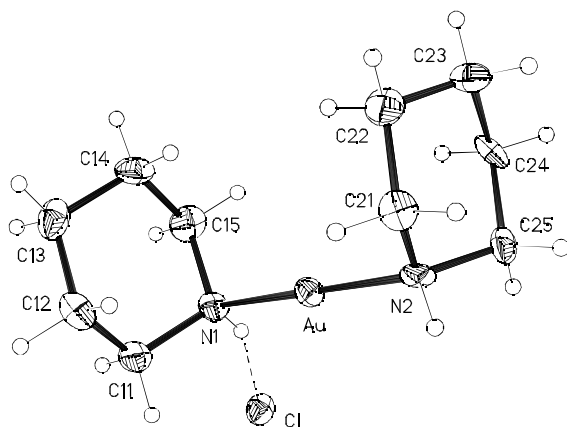


Abb. 28 Bis(piperidin)gold(I)chlorid, **18**, asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Tab. 2.16 Wasserstoffbrücken in **18**

Brücke	H...Cl [Å]	N...Cl [Å]	N-H...Cl [°]	N ₁
N1-H1...Cl1	2.26(4)	3.122(7)	158(7)	D
N2-H2...Cl1 ⁱ	2.21(3)	3.108(6)	172(9)	D

Operator i 2-x, y, 1.5-z

Durch diese Wasserstoffbrücken bilden sich über eine zweizählige Achse Dimere aus zwei Kationen und zwei Anionen [unitärer Graphensatz $N_1 = DD$, binärer Graphensatz $N_2 = R_4^2(12)$].

Der Gold-Gold-Kontakt in **18** ist sehr lang (4.085(2) Å) und kann daher nur als sehr schwache Wechselwirkung angesehen werden. Die N-Au-N Achsen sind gegeneinander um 39.6(3)° gedreht (s. Abb. 29).

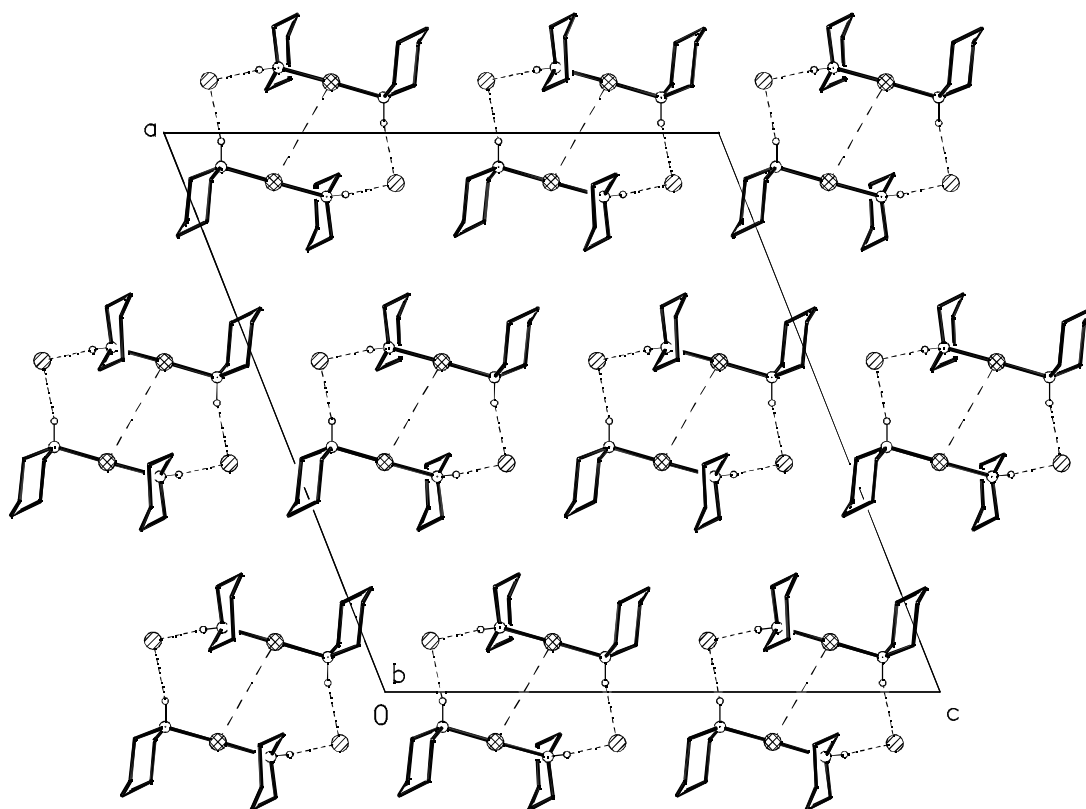


Abb. 29 Bis(piperidin)gold(I)chlorid, **18**, Dimerbildung durch Wasserstoffbrücken. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken und schwache aurophile Wechselwirkungen dar.

Tab. 2.17 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **18**

Au-N(1)	2.050(6)	N(1)-C(15)	1.521(10)
Au-N(2)	2.055(6)	N(2)-C(21)	1.483(10)
N(1)-C(11)	1.493(10)	N(2)-C(25)	1.502(10)
N(1)-Au-N(2)	179.0(3)	C(21)-N(2)-C(25)	110.3(6)
C(11)-N(1)-C(15)	109.9(6)	C(21)-N(2)-Au	114.2(5)
C(11)-N(1)-Au	116.0(5)	C(25)-N(2)-Au	113.5(5)
C(15)-N(1)-Au	111.4(5)		

Die Struktur von $\text{pipAuCl}^{[73]}$ ist aus quadratischen Tetrameren mit antiparallelen N-Au-Cl-Bindungsachsen aufgebaut (s. Abb. 30). Die Tetramere werden durch Gold-Gold-Wechselwirkungen ($\text{Au}\cdots\text{Au}$ 3.301(5) Å) und Wasserstoffbrücken gebildet [$\text{N}\cdots\text{Cl}$ 3.346 bzw. 3.580 Å, $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ 127 bzw. 136°, unitärer Graphensatz $N_1 = R_4^4(16)R_4^4(16)$,

binärer Graphensatz $N_2 = R_2^2(4)$]. Aus dem binären Graphensatz geht hervor, daß es sich bei den Wasserstoffbrücken gleichzeitig um gegabelte und Drei-Zentren-Brücken handelt. Bei der ursprünglichen Diskussion der Struktur von pipAuCl ^[73] wurde auf die Wasserstoffbrücken nicht eingegangen.

Es fällt auf, daß die Wasserstoffbrücken in pipAuCl deutlich länger sind als in **18**.

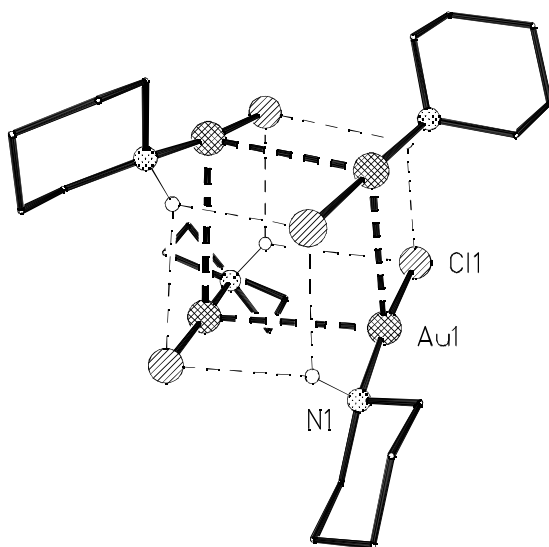


Abb. 30 Chloro(piperidin)gold(I) [73], Tetramer. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Gold-Gold-Wechselwirkungen (dick) bzw. Wasserstoffbrücken (dünn) dar.

Das Vorliegen der Strukturen von **18** und pipAuCl ist ein weiterer Hinweis dafür, daß der energetische Unterschied zwischen den unterschiedlichen Typen der Gold(I)-Amin-Komplexe nicht sehr groß sein kann.

Chloro(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)gold(I), **20**

Mit L = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wurde die Struktur eines weiteren molekularen Gold(I)-Piperidin-Komplexes erhalten (s. Abb. 31).

In **20** liegen Au, Cl, N und C3 in einer Spiegelebene. Das Goldatom ist linear koordiniert $[\text{N-Au-Cl } 177.21(9)^\circ]$. Die Au-N- und Au-Cl-Bindungslängen von 2.088(3) bzw. 2.2693(10) Å sind vergleichsweise lang (pipAuCl : 2.068(18) bzw.

2.256(8) Å), entsprechen aber denen in pyAuCl (Au-N: 2.08(3), 2.10(4) Å, Au-Cl: 2.29(1), 2.26(1) Å). Die Verlängerung der Au-N-Bindung ist möglicherweise auf den sterischen Anspruch der Methylgruppen in *ortho*-Position zurückzuführen.

Der Piperidinring zeigt Sesselkonformation, mit Gold in äquatorialer Position.

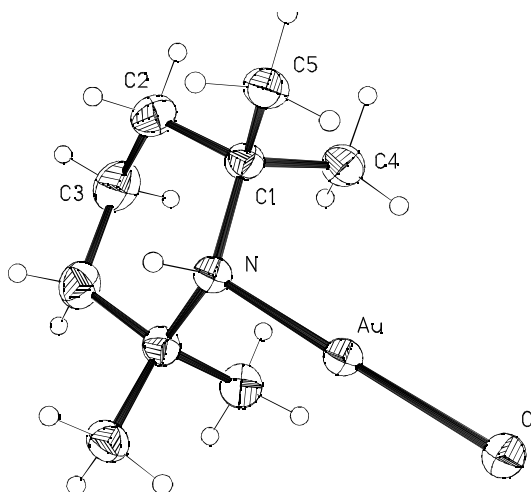


Abb. 31 Chloro(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)gold(I), **20**, asymmetrische Einheit numeriert; Thermal ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Die Dimere werden über Inversionszentren durch Au⋯Au-Wechselwirkungen (3.2792(4) Å) und N-H⋯Cl-Wasserstoffbrücken [H⋯Cl' 2.45(5), N⋯Cl' 3.417(3) Å, N-H⋯Cl' 174(4)°] gebildet [s. Abb. 32, unitärer Graphensatz $N_1 = R_2^2(8)$]. Der Gold-Gold-Kontakt und die Wasserstoffbrücken sind etwas kürzer als in pipAuCl. Entsprechende Dimere findet man zusammen mit Monomeren in der Struktur des Komplexes Bromo(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)kupfer(I) (H⋯Br 2.66 bzw. 2.95 Å).^[100]

Tab. 2.18 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **20**

Au-N	2.088(3)	Au-Au ⁱ	3.2792(4)
Au-Cl	2.2693(10)	N-C(1)	1.528(3)
N-Au-Cl	177.21(9)	C(1) ⁱⁱ -N-C(1)	118.9(3)
N-Au-Au ⁱ	82.30(9)	C(1)-N-Au	112.25(16)
Cl-Au-Au ⁱ	100.49(3)		

Operatoren i 1-x, 1-y, 1-z; ii x, y, 1-z

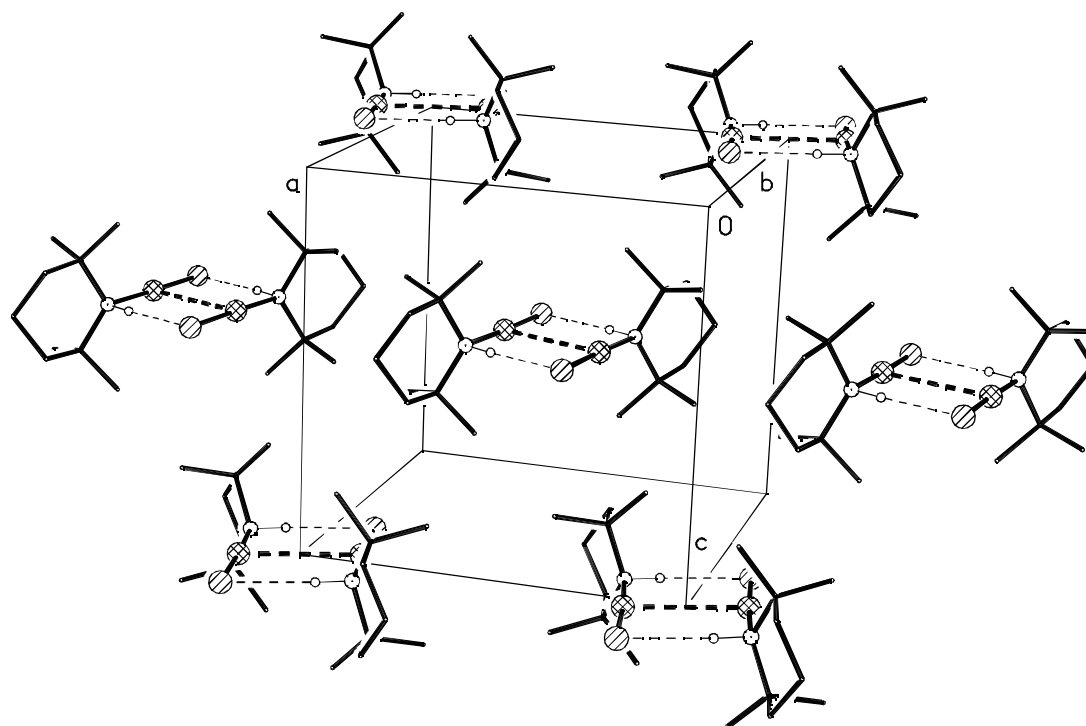


Abb. 32 Chloro(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)gold(I), **20**, Blick entlang der z -Achse. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome; Atomradien willkürlich. Die Dimere um (0 0 0), (1 0 0), (0 1 1) und (1 1 1) wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Chloro(dicyclohexylamin)gold(I), **25**

Als drittes Beispiel für einen Komplex der Summenformel LAuCl wird die Struktur von Chloro(dicyclohexylamin)gold(I), **25**, angeführt (s. Abb. 33).

Das Goldatom in **25** ist ebenfalls linear koordiniert [$\text{N-Au-Cl } 177.7(2)^\circ$], die Au-N- und Au-Cl-Bindungslängen entsprechen mit 2.077(7) bzw. 2.266(2) Å denen in **20** (2.088(3) bzw. 2.2693(10) Å). Die Cyclohexylringe des Liganden sind gegeneinander verdreht, der Schnittwinkel der besten Ebenen durch die Cyclohexylringe beträgt $68.6(4)^\circ$. Die Ringe liegen in Sesselkonformation vor.¹⁶

¹⁶ Torsionswinkel s. krist. Anhang

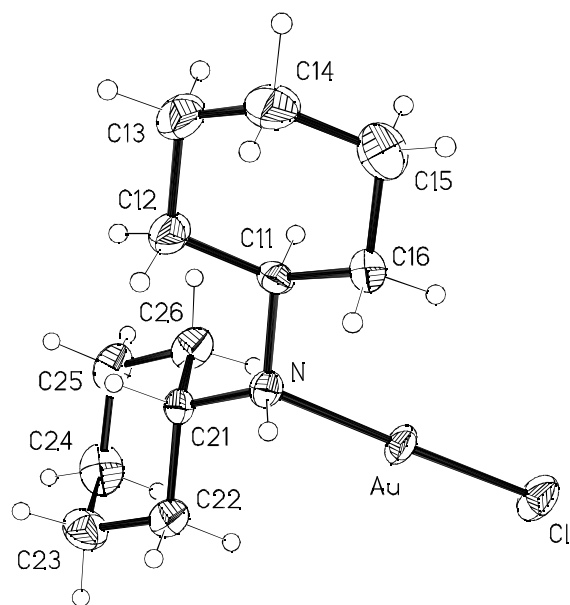


Abb. 33 Chloro(dicyclohexylamin)gold(I), **25**, asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema; Thermal ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Auch in **25** ergeben sich Dimere über ein Inversionszentrum, mit zu **20** vergleichbaren $Au \cdots Au$ -Wechselwirkungen (3.2676(14), vgl. 3.2792(4) Å) und Wasserstoffbrücken [$H \cdots Cl'$ 2.46(4), $N \cdots Cl'$ 3.391(8) Å, $N-H \cdots Cl'$ 167(8)°, vgl. 2.45(5), 3.417(3) Å bzw. 174(4)°, unitärer Graphensatz $N_1 = R_2^2(8)$] (s. Abb. 34).

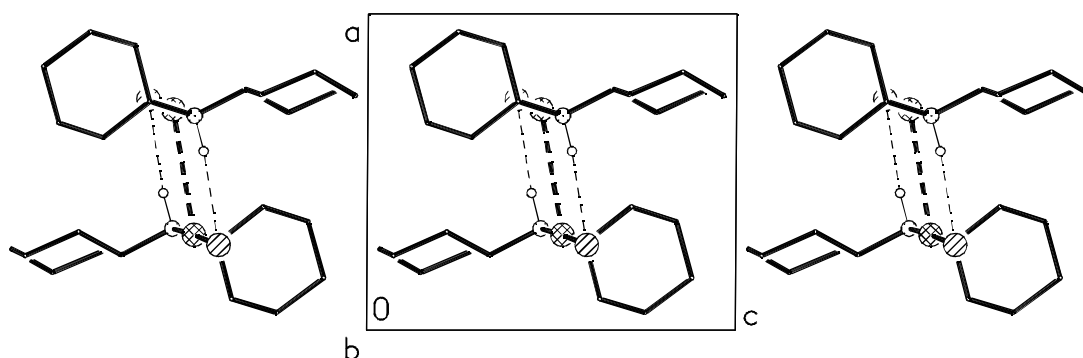


Abb. 34 Chloro(dicyclohexylamin)gold(I), **25**, Projektion entlang der y-Achse. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome; Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Gold-Gold-Wechselwirkungen (dick) bzw. Wasserstoffbrücken dar (dünn).

Tab. 2.19 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 25

Au-N	2.077(7)	N-C(11)	1.505(11)
Au-Cl	2.266(2)	N-C(21)	1.505(11)
Au-Au ⁱ	3.2676(14)		
N-Au-Cl	177.7(2)	C(11)-N-C(21)	115.1(6)
N-Au-Au ⁱ	80.8(2)	C(11)-N-Au	113.4(5)
Cl-Au-Au ⁱ	101.50(7)	C(21)-N-Au	111.1(5)

Operator i -x, 1-y, 1-z

Vergleich und Schlußfolgerung

Zum besseren Vergleich der erhaltenen Wasserstoffbrücken und Gold-Gold-Wechselwirkungen sind die Werte in dem folgenden Diagramm gegeneinander aufgetragen (s. Abb. 35). Neben $\text{pipAuCl}^{[73]}$ wurden in der CCDC-Datenbank^[70] (Ausgabe April 1998) nur zwei weitere Strukturen gefunden, in denen sowohl Wasserstoffbrücken als auch Gold-Gold-Wechselwirkungen parallel zueinander auftraten. Hierbei handelt es sich um die ionische und die molekulare Diphenylmethaniminstruktur^[77] (s. 2.1.1).

Es ergibt sich ein Trend, nach dem die Längen von Wasserstoffbrücken und aurophiler Wechselwirkungen umgekehrt proportional zueinander sind. Weiterhin kann angenommen werden, daß auch die Länge dieser sekundärer Bindungen und ihre Stärke umgekehrt proportional zueinander ist. Daraus kann gefolgert werden, daß in Gold(I)-Amin-Komplexen mit schwachen aurophilen Wechselwirkungen die Wasserstoffbrücken stärker sind als in Komplexen mit starken aurophilen Wechselwirkungen.

Im Diagramm (s. Abb. 35) sind die Einträge mit kurzen Gold-Gold-Wechselwirkungen ($\text{Au}\cdots\text{Au} < 3.4 \text{ Å}$) Verbindungen mit Dimeren der Summenformel $(\text{LAuCl})_2$ zuzuordnen; die Einträge mit langen $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakten ionischen Verbindungen des Typs $(\text{L}_2\text{Au})^+\text{Cl}^-$.

Bei Verbindungen der Summenformel $LAuCl$ (d.h. kovalente Verbindungen und Verbindungen des Typs $[L_2Au^+ AuCl_2^-]$) scheinen demnach die Gold-Gold-Wechselwirkungen stärkeren Einfluß auf die Struktur zu haben, bei ionischen Verbindungen des Typs $L_2Au^+ Cl^-$ die Wasserstoffbrücken.^[101] Durch die geringe Datenmenge kann diese Schlußfolgerung aber nur als vorläufig angesehen werden.

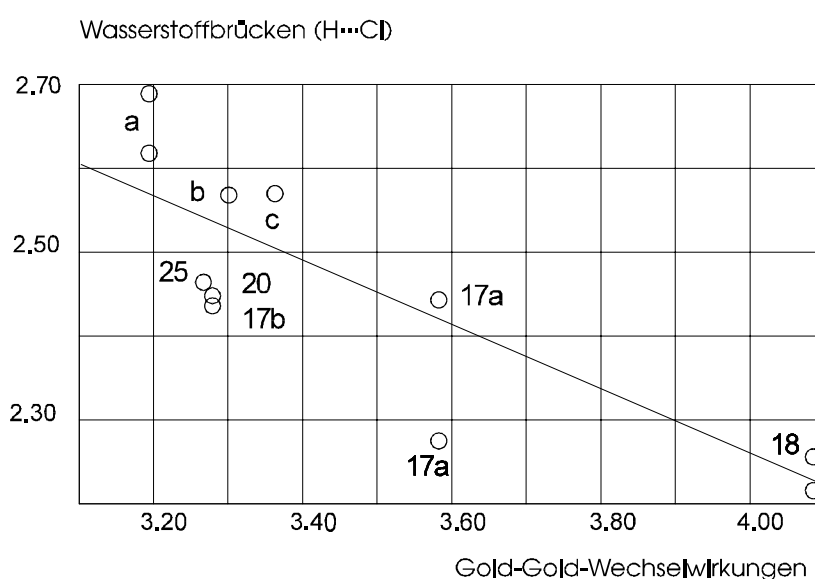


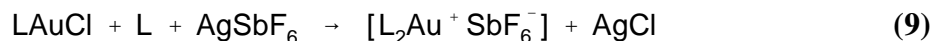
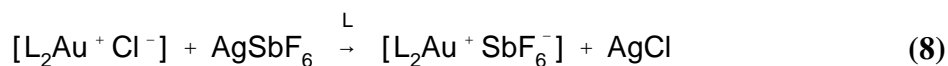
Abb. 35 Gold-Gold-Wechselwirkungen vs. Wasserstoffbrücken, Korrelationskoeffizient -0.842

a: $[(Ph_2C=NH)_2Au^+ AuCl_2^-]$ ^[75] b: $pipAuCl$ ^[71] c: $(Ph_2C=NH)AuCl$ ^[75]

Von Verbindungen, in denen sowohl aurophile Wechselwirkungen als auch Wasserstoffbrücken des Typs $O-H \cdots O$ vorliegen, ist erst ein Beispiel bekannt ($[H(Ph_2PO)_2Au]_2$ ^[102]), daher ist hier noch keine entsprechende Aussage zur Konkurrenz der sekundären Bindungen möglich.

2.3.3 Komplexe mit Hexafluoroantimonat-Gegenion

Wie schon bei den Komplexen mit aromatischen Aminen wurden auch hier Gold(I)-Amin-Komplexe mit $AgSbF_6$ unter Zugabe des entsprechenden Amins, Piperidin (**19**) bzw. Dicyclohexylamin (**26**), umgesetzt. Im Fall des Piperidins handelt es sich um einen Anionenaustausch [s. Gl. (8)], beim Dicyclohexylamin-Komplex muß das $(L_2Au)^+$ -Kation erst gebildet werden [s. Gl. (9)].



Mit der Darstellung des Komplexes **26** wurde gezeigt, daß auch bei sterisch anspruchsvolleren Liganden, wie z.B. Dicyclohexylamin, eine Kationenbildung der Form $(\text{L}_2\text{Au})^+$ möglich ist. Von **26** wurden geeignete Kristalle für eine Strukturanalyse erhalten (Abb. 36).

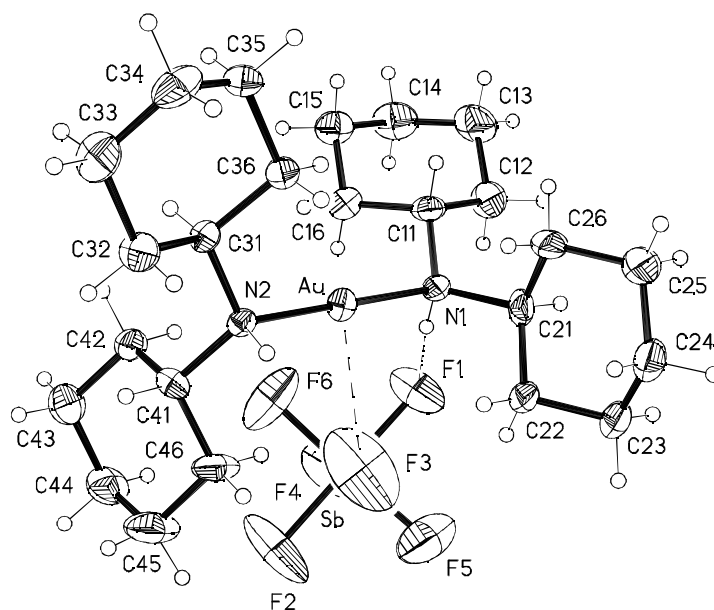


Abb. 36 Bis(dicyclohexylamin)gold(I)-hexafluoroantimonat, **26**, asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema (Sb wird von F3 verdeckt). Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Gold-Fluor-Kontakte bzw. N-H...F-Wasserstoffbrücken dar.

Das Goldatom in **26** ist linear koordiniert $[\text{N1-Au-N2 } 179.1(2)^\circ]$, die Au-N-Bindungslängen von 2.085(6) und 2.069(6) Å entsprechen der Au-N-Bindungslänge im molekularen Komplex (**25**, 2.077(7) Å). Die Aminliganden sind derart gegeneinander verdreht, daß die Amin-Wasserstoffatome jeweils ekliptisch zu einem der Cyclohexylringe angeordnet sind (Torsionswinkel H1-N1...N2-C41 -12° , H2-N2...N1-C21 -11°). Die Abweichung von der idealen ekliptischen Konformation kann mit dem sterischen Anspruch der jeweils anderen Cyclohexylgruppen des Liganden begründet werden, die ebenfalls (in etwa) ekliptisch zueinander angeordnet sind (Torsionswinkel

C31-N2...N1-C11 $-28.1(7)^\circ$, übrige Torsionswinkel s. krist. Anhang). Die Amin-Wasserstoffatome bilden Wasserstoffbrücken zu je einem Fluoratom des Anions (s. Tab. 2.20). Das Goldatom zeigt zwei lange Kontakte zu Fluoratomen von zwei SbF₆⁻-Anionen (Au...F3 3.460(9), Au...F4ⁱ 3.981(7) Å).

Durch die sekundären Bindungen bilden sich Ketten entlang (0 0 1), s. Abb. 37 [unitärer Graphensatz N₁ = DD, binärer Graphensatz N₂ = C₂²(8)].

Tab. 2.20 Wasserstoffbrücken in **26**, nicht normalisiert

Brücke	H...F [Å]	N...F [Å]	N-H...F [°]	N _i
N1-H1...F1	2.37	3.268(9)	163	D
N2-H2...F4 ⁱ	2.06	2.975(8)	168	D

Operator i $x-0.5, -y+1.5, z-0.5$

Diese Wasserstoffbrücken sind im Vergleich zur mittleren Brückenlänge von N-H...F-Wasserstoffbrücken (H...F 1.64(1), N...F 2.64(1) Å)^[96] als lang und damit als relativ schwach anzusehen.

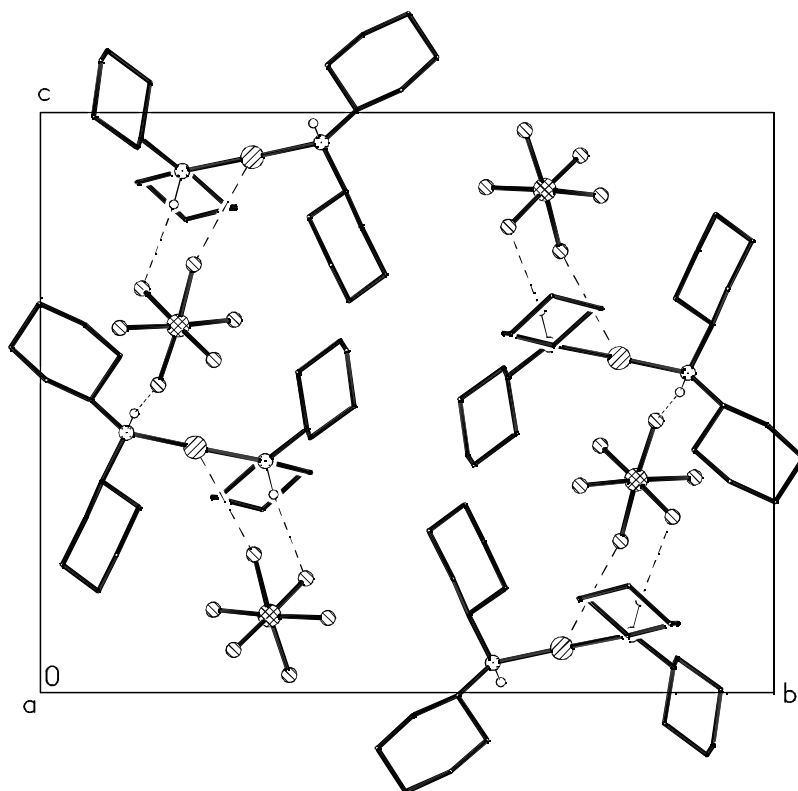


Abb. 37 Bis(dicyclohexylamin)gold(I) Hexafluoroantimonat, **26**, Projektion entlang der x -Achse. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Die unterbrochenen Linien stellen Au...F3-Kontakte und N-H...F-Wasserstoffbrücken dar.

Tab. 2.21 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **26**

Au-N(2)	2.070(6)	N(1)-C(21)	1.501(10)
Au-N(1)	2.085(6)	N(1)-C(11)	1.502(9)
Au-F(3)	3.460(9)	N(2)-C(31)	1.505(9)
Au-F(4) ⁱ	3.981(7)	N(2)-C(41)	1.526(9)
N(2)-Au-N(1)	179.1(2)	C(21)-N(1)-Au	111.4(5)
N(2)-Au-F(3)	111.7(2)	C(11)-N(1)-Au	112.0(4)
N(1)-Au-F(3)	68.6(2)	C(31)-N(2)-C(41)	114.1(6)
N(2)-Au-F(4) ⁱ	46.8(2)	C(31)-N(2)-Au	113.5(4)
N(1)-Au-F(4) ⁱ	132.5(2)	C(41)-N(2)-Au	111.6(4)
F(3)-Au-F(4) ⁱ	96.46(18)	Sb-F(3)-Au	129.6(5)
C(21)-N(1)-C(11)	115.9(6)		

Operator i $x-0.5, 1.5-y, z-0.5$

2.4 Gold(I)-Komplexe mit Aminliganden des Typs RNH₂

Um die Anzahl der Donorgruppen für mögliche Wasserstoffbrücken zu erhöhen, wurden für die Darstellung weiterer Gold(I)-Amin-Komplexe Amine des Typs RNH₂ verwendet. Bei diesen Liganden ist zu erwarten, daß die Wasserstoffbrücken die Struktur maßgeblich beeinflussen.

Als Liganden wurden die Amine Anilin, Cyclohexylamin, Benzylamin, 1-Phenylethylamin („Methylbenzylamin“) und 3-Iodobenzylamin eingesetzt. Im Fall von Anilin trat, wie bei Pyrrolidin, Zersetzung ein. Mit den Liganden Cyclohexylamin und Benzylamin wurden Komplexe der Form $[(L_2Au)^+Cl^-]$ erhalten (**27** bzw. **29**); mit den Liganden 1-Phenylethylamin und 3-Iodobenzylamin Komplexe der Summenformel LAuCl (**30** bzw. **31**). Diese Komplexe sind in organischen Lösemitteln nur schwer löslich, was vermutlich auf die stark ausgebildeten Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Von **27** wurden für die Strukturanalyse geeignete Kristalle durch Übersichtung einer Lösung von (tht)AuCl in Dichlormethan mit Cyclohexylamin erhalten (Abb. 38).

27 kristallisierte mit zwei Dichlormethanmolekülen pro drei Formeleinheiten des Gold(I)-Komplexes. Au1 und Cl1 liegen auf allgemeinen Lagen, Au2 und Cl2 jeweils auf einem Inversionszentrum. Beide Goldatome sind linear koordiniert [N1-Au1-N2 177.6(4), N3-Au2-N3' 180° (symmetriebedingt)]. Die Gold-Stickstoff-Bindungslängen von 2.036(9) (Au1-N1), 2.047(9) (Au1-N2) und 2.051(8) Å (Au2-N3) sind etwas kürzer als in **25** und **26**, entsprechen aber z.B. den für **17a** und **17b** ermittelten Werten (2.042(6) bis 2.055(7) Å).

Die Cyclohexylringe in **27** liegen in Sesselkonformation vor.¹⁷ Die C-N-Au-Winkel am Stickstoffatom [117.2(7) bis 119.9(7)°] entsprechen den C-N-Au-Winkel in den Komplexen mit sekundären Aminen als Liganden. Es kann daher auch hier von einer verzerrten tetraedrischen Koordination ausgegangen werden, entsprechend einer sp³-Hybridisierung des Stickstoffs. Alle Amin-Wasserstoffatome sind an gegabelten Wasserstoffbrücken zu den Chloridionen beteiligt (s. Tab. 2.22).

¹⁷ Torsionswinkel s. krist. Anhang

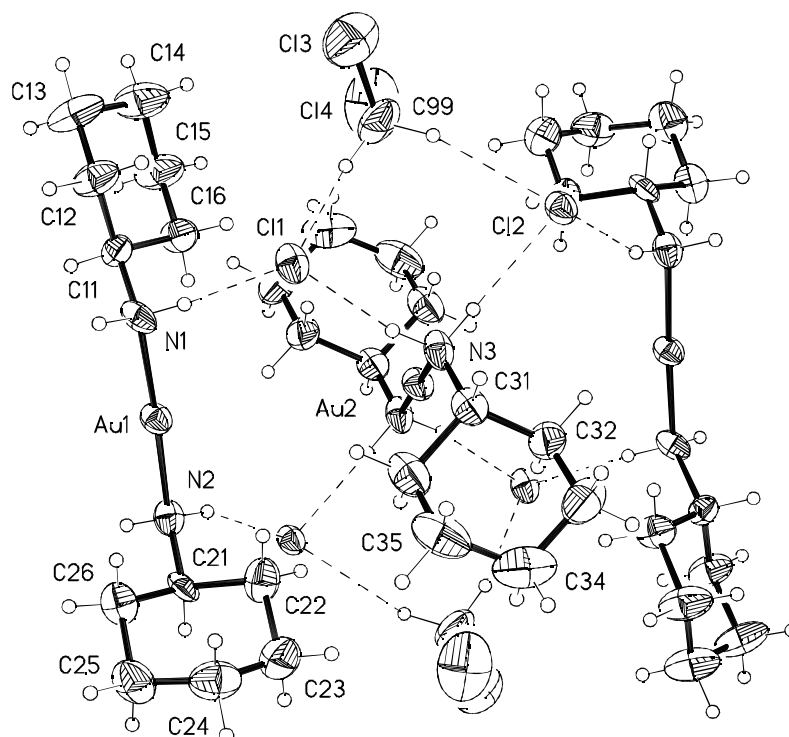


Abb. 38 Bis(cyclohexylamin)gold(I)chlorid-Dichlormethan (3/2), **27**, asymmetrische Einheit numeriert. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Tab. 2.22 Wasserstoffbrücken in **27**, nicht normalisiert

N ^o	Brücke	H...Cl [Å]	N...Cl [Å]	N-H...Cl [°]	N _i
<i>a</i>	N1-H1A...Cl1 ⁱ	2.356(9)	3.256(9)	165.9(2)	D
<i>b</i>	N1-H1B...Cl1	2.352(10)	3.264(10)	171.0(2)	D
<i>c</i>	N2-H2A...Cl1 ⁱⁱ	2.447(9)	3.297(9)	153.6(2)	D
<i>d</i>	N2-H2B...Cl2 ⁱⁱ	2.468(9)	3.343(9)	159.0(2)	D ₂ ¹ (3)
<i>e</i>	N3-H3A...Cl2	2.344(9)	3.230(9)	161.4(2)	C ₂ ¹ (6)
<i>f</i>	N3-H3B...Cl1	2.344(9)	3.241(9)	164.8(2)	D ₂ ² (7)
	C99-H99A...Cl1	2.730(15)	3.576(15)	143.7(3)	D
	C99-H99B...Cl2	2.686(13)	3.641(13)	162.1(3)	D ₂ ¹ (3)

Operatoren i 1 - x, y, 1 - z; ii 1 + x, y, z

Jedes Chloridion ist das Akzeptoratom für vier klassische Wasserstoffbrücken. Durch diese Wasserstoffbrücken bildet sich eine Schicht parallel zu (1 1 0) [unitärer Graphensatz $N_1 = DDD_2^1(3)D_2^2(7)C_2^1(6)$]. Die Dichlormethanmoleküle sind jeweils an zwei Wasserstoffbrücken zu den Chloridionen beteiligt. Cl1 ist das Akzeptoratom für eine derartige Wasserstoffbrücke, Cl2 (durch die Lage auf einem Inversionszentrum) das für zwei. Die Dichlormethanmoleküle sind daher immer abwechselnd ober- und unterhalb der obengenannten Schicht angeordnet (s. Abb. 38). Aus der Abbildung 39 erkennt man, daß diese Struktur aus Ringmotiven aufgebaut ist. Diese Ringe ergeben sich in den Graphensätzen erst auf höherem Niveau: $N_2(a, b) = R_4^2(8)$, $N_4(c, d, e, f) = R_4^2(8)$, $N_4(b, d, e, f) = R_4^2(12)$.

Der kürzeste Gold-Gold-Abstand in **27** von 4.740(1) (Au1...Au2) liegt deutlich außerhalb des für aurophile Wechselwirkungen angenommenen Bereichs (2.50 bis 4.00 Å).^[103] **27** unterstützt damit die im vorigen Abschnitt beschriebene Vermutung, daß Wasserstoffbrückenbindungen in ionischen Gold(I)-Amin-Komplexen stärker am Aufbau der Struktur beteiligt sind als die Gold-Gold-Wechselwirkungen.

Auch **27** wurde mit AgSbF₆ umgesetzt, wie erwartet wurde durch Anionenaustausch der Komplex Bis(cyclohexylamin)gold(I)-hexafluoroantimonat, **28**, erhalten.

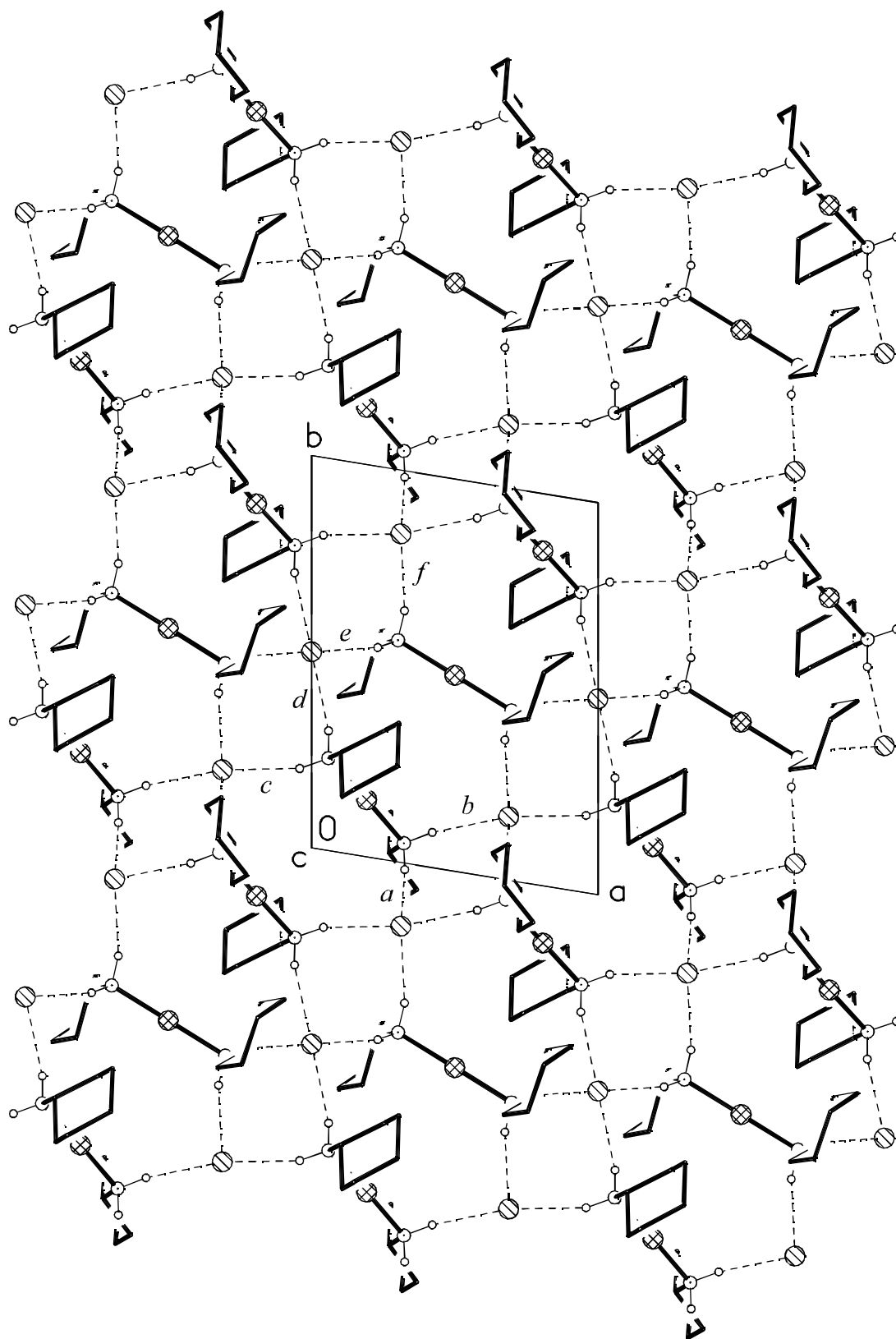


Abb. 39 Bis(cyclohexylamin)gold(I)chlorid-Dichlormethan (3/2), **27**, Projektion auf die xy -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome und ohne Dichlormethanmoleküle, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Tab. 2.23 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **27**

Au(1)-N(1)	2.036(9)	N(2)-C(21)	1.470(14)
Au(1)-N(2)	2.048(9)	N(3)-C(31)	1.459(15)
Au(2)-N(3)	2.051(8)	C(99)-Cl(3)	1.742(15)
N(1)-C(11)	1.492(14)	C(99)-Cl(4)	1.746(14)
N(1)-Au(1)-N(2)	177.6(4)	C(21)-N(2)-Au(1)	117.3(7)
N(3) ⁱ -Au(2)-N(3)	180.0	C(31)-N(3)-Au(2)	119.9(7)
C(11)-N(1)-Au(1)	117.2(7)	Cl(3)-C(99)-Cl(4)	112.3(8)

Operator i 1-x, 1-y, 1-z

2.5 Weitere Aminliganden

2.5.1 Gold(I)-Komplexe mit NH₃ als Ligand

Gold(I)-Ammoniak-Komplexe sind aus der Literatur bekannt und werden hier der Vollständigkeit halber angeführt. Diese Komplexe wurden von MINGOS *et al.*^[95] und VICENTE *et al.*^[104] dargestellt. Sie sind ionisch aufgebaut, mit (NH₃)₂Au⁺ als Kation und Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, SbF₆⁻ oder CF₃SO₃⁻ als Anion. Die Struktur des Gold-Diammin-Komplexes mit Bromid als Anion wird durch Wasserstoffbrücken und Gold-Gold-Wechselwirkungen bestimmt.^[95]

2.5.2 Amine des Typs R₃N, mit R ≠ H

Gold(I)-Komplexe mit tertiären Aminliganden konnten nicht dargestellt werden. Versuche dazu wurden mit unterschiedlichen Liganden durchgeführt. Eingesetzt wurden N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), N-Methylpyrrolidin, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU), 1,3-Dimethyltetrahydro-2-pyrimidinon (DMPU) und N,N-Dimethylbenzylamin (DMBA). In allen Fällen zersetzte sich das Reaktionsgemisch.

Für diese Beobachtung sind zwei Begründungen denkbar: Zum einen könnte durch den dritten Substituenten am Stickstoff die Komplexierung sterisch gehindert sein, zum anderen die Möglichkeit der Komplexstabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen fehlen.

Letzterem scheint die größere Bedeutung zuzukommen, da die Struktur von $[(C_7H_{13}NAuPPh_3)^+(BF_4)^-]$, eines Gold(I)-Phosphin-Komplexes mit dem tertiären Aminliganden Chinuclidin (1-Azabicyclo[2.2.2]octan) bekannt ist. Dieser Komplex wird durch den Phosphinliganden stabilisiert.^[105]

3. Disulfonylamide als Gegenionen in Gold(I)-Komplexen

3.1 Darstellung und Eigenschaften

3.1.1 Darstellung der Silber-disulfonylamide

Disulfonylamide sind die Salze der Disulfonylamine (vom Ammoniak abgeleitete Verbindungen, in denen zwei Sulfonylgruppen direkt an das Stickstoffatom gebunden sind). Als Gegenionen in diesen Salzen kommen die einfachen Kationen der Haupt- und Nebengruppenmetalle in Betracht, aber auch komplexe Kationen wie z.B. $(L_2Au)^+$. Die Disulfonylamid-Anionen können auch Koordinationsverbindungen eingehen, als Beispiel seien die Komplexe der Form Disulfonylamido(triphenylphosphin)gold(I)^[106] bzw. Disulfonylamido(tetrahydrothiophen)gold(I) (s. 3.3) genannt.

Die Silbersalze der folgenden Disulfonylamine wurden zur Darstellung der Gold(I)-Komplexe eingesetzt (s. Abb. 40):

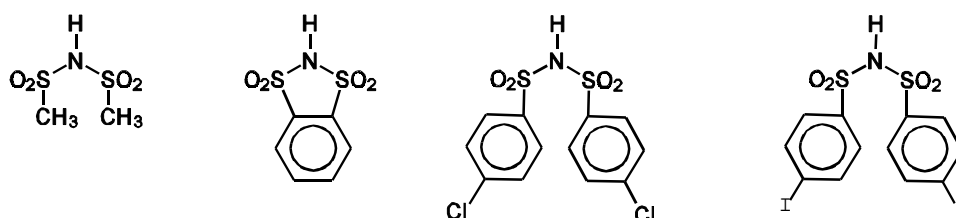
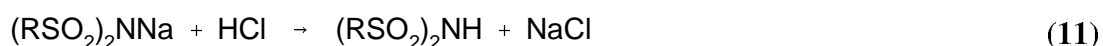
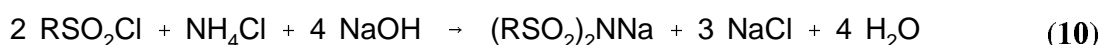


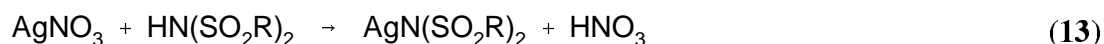
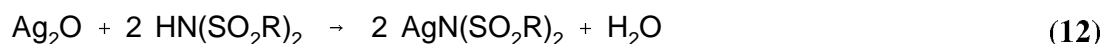
Abb. 40 Diorganosulfonylamine: Dimesylamin, *o*-Benzo-disulfonylamin, Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amin und Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amin

Die Diorganosulfonylamine können wie folgt dargestellt werden:^[107]



Zur Darstellung des *o*-Benzo-disulfonylamin wird 1,2-Benzoldisulfonylchlorid mit Ammoniak umgesetzt und das entstehende Ammoniumsalz über einen Kationenaustauscher in das Disulfonylamin überführt.

Die Silbersalze der Disulfonylamine werden in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Produktes in Wasser über eine der beiden folgenden Reaktionen erhalten.^[107] Zum einen können die Silbersalze durch Einwirkung einer wäßrigen Disulfonylamin-Lösung auf frisch gefälltes Silberoxid dargestellt werden, zum anderen durch Ausfällen mit Silbernitrat:



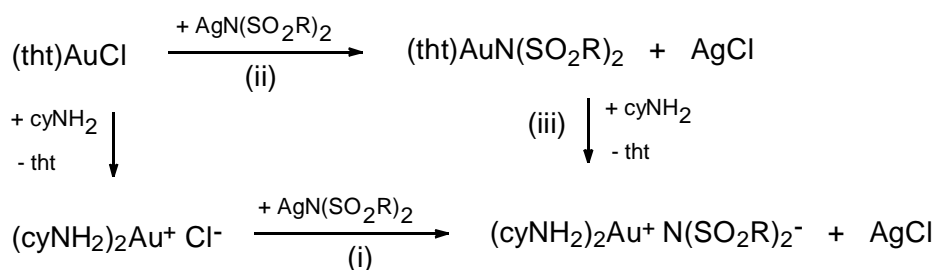
Die Strukturen der Disulfonylamine und -amide zeichnen sich durch Schwefel-Stickstoff-Bindungslängen aus, die kürzer sind als eine S-N-Einfachbindung (1.71 Å), aber länger als eine S-N-Doppelbindung (1.54 Å).^[108] Der Stickstoff in den Disulfonylaminen ist in der Regel trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme $\approx 360^\circ$), woraus auf eine sp^2 -Hybridisierung geschlossen werden kann. Die S-N-Bindungslängen in den Disulfonylaminen lassen sich daher durch die Annahme eines partiellen Doppelbindungscharakters auf der Grundlage von $\text{p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Rückbindung erklären. In den Disulfonylamid-Anionen ist der Doppelbindungscharakter der S-N-Bindung stärker ausgeprägt als in den Disulfonylaminen, da bei den Amiden ein weiteres Elektronenpaar für die Rückbindung zur Verfügung steht.

3.1.2 Darstellung der Goldkomplexe mit Disulfonylamid-Gegenionen

Es wurden zwei Arten von Goldkomplexen mit Disulfonylamid-Gegenion dargestellt. Zum einen handelt es sich um ionische Goldkomplexe mit L_2Au^+ -Kation (L = Cyclohexylamin, Pyrrolidin, Ausbeute im Mittel 60 %), zum anderen um molekulare Disulfonylamido-Goldkomplexe mit Tetrahydrothiophen (tht) als zweiten Liganden. Die Ausbeuten lagen hier bei 66 % für das Dimesylamid; die Komplexe $(\text{tht})\text{AuX}$ mit $\text{X} = \text{Di}(p\text{-halogenbenzolsulfonyl})\text{amid}$ wurden in Ausbeuten kleiner 10 % erhalten. Am Beispiel des Dimesylamido-Komplexes konnte gezeigt werden, daß der tht-Ligand der molekularen Komplexe durch Aminliganden ausgetauscht werden kann,

wodurch wieder der ionische Komplex in einer Ausbeute von 56 % erhalten wird (s. Abb. 41).

Die dargestellten Komplexe mit Disulfonyamiden als Gegenion sind wie die in Kapitel 2 vorgestellten Gold(I)-Amin-Komplexe leicht licht- und wärmeempfindlich. Sie zersetzen sich vor Erreichen des Schmelzpunktes, im Mittel beginnt die Zersetzung bei Temperaturen größer 90 °C.



- (i) R = Ms, *p*-Chlorphenyl, *p*-Iodphenyl bzw. N(SO₂R)₂ =
- (ii) R = Ms, *p*-Chlorphenyl, *p*-Iodphenyl
- (iii) R = Ms

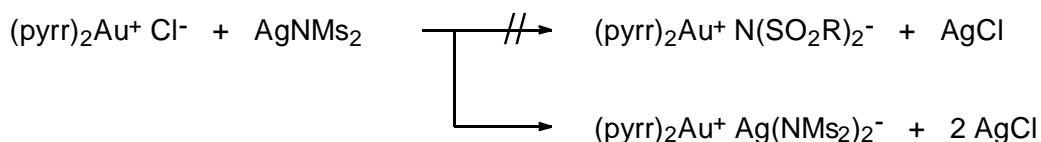
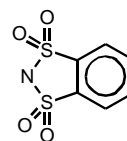


Abb. 41 Syntheschema für die Darstellung der Disulfonylamidkomplexe

3.1.3 Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse

Für die ionischen Komplexe konnten durch Aufnahme der FAB-Massenspektren die jeweiligen Kationen und Anionen nachgewiesen werden. Die FAB-Massenspektren der molekularen Komplexe mit tht-Ligand enthielten bei Registrierung der Kationen den Molekülpeak für den Komplex, bei Registrierung der Anionen den Molekülpeak des Disulfonylamids.

Die chemische Verschiebung der Aminprotonen der ionischen Komplexe unterscheidet sich im Fall des Cyclohexylamins nicht von der bei **27** bestimmten Verschiebung

($\delta = 4.5$ ppm). Die geringe Varianz dieser Verschiebung unterstützt die Annahme, daß die Aminprotonen in Lösung nicht an Wasserstoffbrücken zum Anion beteiligt sind. Für den Liganden Pyrrolidin ließ sich für die Aminprotonen in den ^1H -NMR-Spektren keine Zuordnung vornehmen. Die chemische Verschiebung der Protonen des tht-Liganden entspricht der in (tht)AuCl. Die Signale des koordinierten Tetrahydrothiophens sind im Vergleich zum freien Liganden zu tiefem Feld verschoben. Die Protonen am α -C des Tetrahydrothiophen sind durch die Nähe zum Schwefel stärker entschirmt als die Protonen am β -C, daher ist die chemische Verschiebung δ dieser Protonen größer als die der Protonen am β -C.

Die Leitfähigkeit wurde exemplarisch für die Dimesylamid-Komplexe (tht)AuNMs₂, **37**, und (CyNH₂)₂Au⁺NMs₂⁻, **32**, untersucht. Der molekulare Komplex zeigt erwartungsgemäß keine Leitfähigkeit ($\Lambda_c = 4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$), der ionische Komplex zeigt geringe Leitfähigkeit ($\Lambda_c = 79 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vgl. 1:1-Elektrolyt PPN⁺Cl⁻ $140 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen werden in den folgenden Unterkapiteln 3.2 und 3.3 diskutiert.

3.2 Komplexe mit Bis(amin)gold(I)-Kationen

3.2.1 Komplexe mit Bis(cyclohexylamin)gold(I)-Kation

Ausgehend vom Bis(cyclohexylamin)gold(I)-chlorid wurden Komplexe mit den Silbersalzen von Dimesylamid (Di(methansulfonyl)amid, **32**), *o*-Benzo-disulfonylamid (1,1,3,3-Tetraoxo-1,3,2-benzodithiazol, **33**), Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amid, **34**, und Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amid, **35**, dargestellt. Von **32**, **33** und **35** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(methansulfonyl)amid, **32**

32 kristallisiert mit zwei unabhängigen Einheiten in der Elementarzelle (s. Abb. 42).

Beide Gold-Atome sind linear koordiniert [N1-Au1-N2 177.9(4), N3-Au2-N4 178.9(5)°]. Die Gold-Stickstoff-Bindungslängen entsprechen denen in **27** (Au1-N1 2.053(10), Au1-N2 2.050(10), Au2-N3 2.033(11), Au2-N4 2.029(12) Å; vgl. **27** Au-N 2.036(9) bis 2.051(8) Å). Die beiden unabhängigen Kationen unterscheiden sich deutlich bezüglich der C-N···N-C-Torsionswinkel. An Au1 sind die Liganden gestaffelt angeordnet [Torsionswinkel C11-N1···N2-C21 169(1)°], an Au2 ekliptisch [Torsionswinkel C31-N3···N4-C41 -18(1)°].

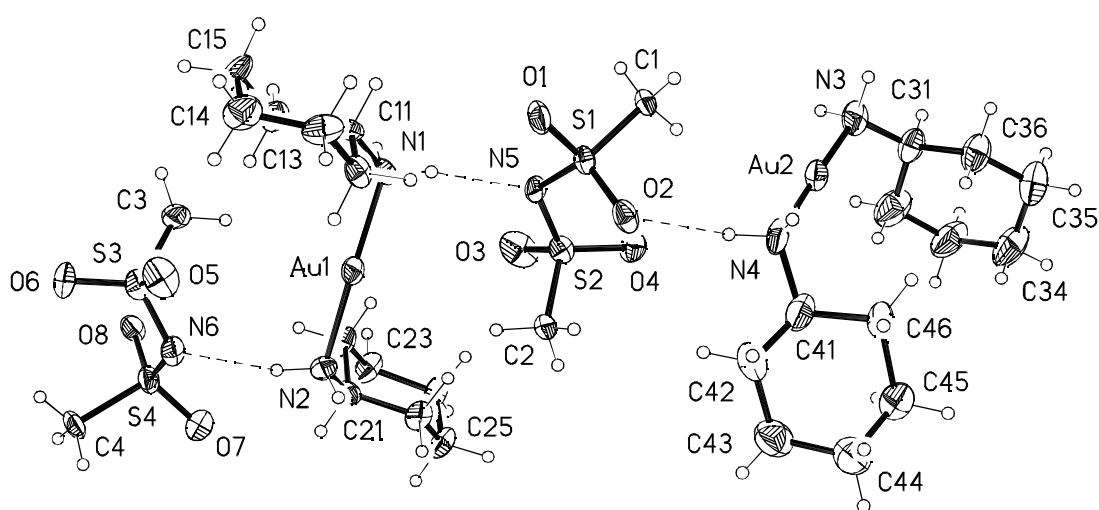


Abb. 42 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(methansulfonyl)amid, **32**, asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffraden willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Die Schwefel-Stickstoff-Bindungslängen in den beiden unabhängigen Dimesylamid-Anionen entsprechen denen in anderen Dimesylamid-Metallkomplexen, die S-N-S-Bindungswinkel unterstützen die Annahme einer sp²-Hybridisierung des Stickstoffs. Die in **32** bestimmten Werte werden in Tab. 3.1 den Bindungslängen und -winkeln aus anderen Dimesylamidkomplexen gegenübergestellt.

Tab. 3.1 Bindungsparameter der Dimesylamidgruppe

Verbindung ^a	Bindungslänge S-N [Å]		Winkel S-N-S [°]	
32	1.621(9)	S1-N5	119.8(6)	S1-N5-S2
	1.573(11)	S2-N5	120.3(6)	S3-N6-S4
	1.580(12)	S3-N6		
	1.591(11)	S4-N6		
[Ag ₄ (NMs ₂) ₄ (H ₂ O)] ^[109]	1.603(6) bis 1.632(6)		118.0(4) bis 120.6(4)	
[M(H ₂ O) ₄ (NMs ₂) ₂]				
M = Ca, Cd ^[110]	1.5853(11) bis 1.602(2)		121.21(10) bis 122.27(7)	
M = Mg, Ni, Cu, Zn ^[111]	1.587(2) bis 1.605(2)		120.12(9) bis 121.82(7)	
[M(py) ₄ (NMs ₂) ₂]	1.5738(14) bis		118.71(9) bis 120.16(11)	
M = Ni, Zn, Cu, Cd ^[110]	1.6059(14)			

^aMs = SO₂CH₃

Jeweils ein Sauerstoffatom jeder Sulfonylgruppe liegt annähernd in der S-N-S-Bindungsebene, das sich daraus ergebende „W“ ist charakteristisch für die Dimesylamid-Anionen (Abstand zur Bindungsebene in Anion 1: O1 0.40(1), O3 -0.35(2) Å; in Anion 2: O5 0.29(2), O7 -0.36(2) Å). Das jeweils andere Sauerstoffatom und die Methylgruppe liegen vor bzw. hinter der S-N-S-Bindungsebene, in gestaffelter Konformation. Die Torsionswinkel O1-S1-N5-S2 -163.0(6), O2-S1-N5-S2 -34.8(8), O5-S3-N6-S4 168.0(6) und O6-S3-N6-S4 37.7(9)° entsprechen vom Betrag denen in den oben erwähnten Strukturen [34.8(1) bis 46.8(1) bzw. 163.7(1) bis 173.8(1)°]. Unterschiedliche Vorzeichen entsprechen dabei den chiralen Konformeren des Dimesylamids.

Pro Formeleinheit stehen vier Amin-Wasserstoffatome als klassische Wasserstoffbrücken-Donoren und vier Sauerstoffatome sowie der Amid-Stickstoff als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren zur Verfügung. Jeweils ein Sauerstoffatom pro Formeleinheit ist daher an einer nicht-klassischen Wasserstoffbrücke beteiligt (s. Tab. 3.2).

Tab. 3.2 Wasserstoffbrücken in **32**, nicht normalisiert¹⁸

N ^o	Brücke	H···A [Å]	D···A [Å]	D-H···A [°]	N ₁
<i>a</i>	N1-H1A···N5	2.05	2.962(14)	171.1	D
<i>b</i>	N1-H1B···O3 ⁱ	2.27	3.163(13)	163.3	D
<i>c</i>	N2-H2A···O5 ⁱⁱ	2.09	2.995(13)	166.2	D
<i>d</i>	N2-H2B···N6	2.18	3.064(14)	160.1	D
<i>e</i>	N3-H3A···O6 ⁱ	2.27	3.161(13)	161.9	D
<i>f</i>	N3-H3B···O1 ⁱⁱⁱ	2.12	3.030(14)	169.6	D
<i>g</i>	N4-H4A···O7 ^{iv}	2.13	3.040(19)	169.6	D
<i>h</i>	N4-H4B···O2	2.18	3.008(14)	149.5	D
	C33-H33A···O4	2.66	3.36(2)	128.4	D
	C1-H1C···O8	2.41	3.295(14)	150.4	D

Operatoren i $-x, 1-y, -z$; ii $1-x, 1-y, -z$; iii $-x, 1-y, 1-z$; iv $x, y, 1+z$

Jedes Amin-Wasserstoffatom der asymmetrischen Einheit ist an einer Zwei-Zentren-Wasserstoffbrücke beteiligt. Es sind also acht kristallographisch unabhängige, klassische Wasserstoffbrücken vorhanden, durch die Schichten parallel zu (1 0 1) aufgebaut werden (s. Abb. 43, 44).

¹⁸ Normalisierung bewirkt um ca. 0.09 Å kleinere Werte für die H···A-Brückenlängen

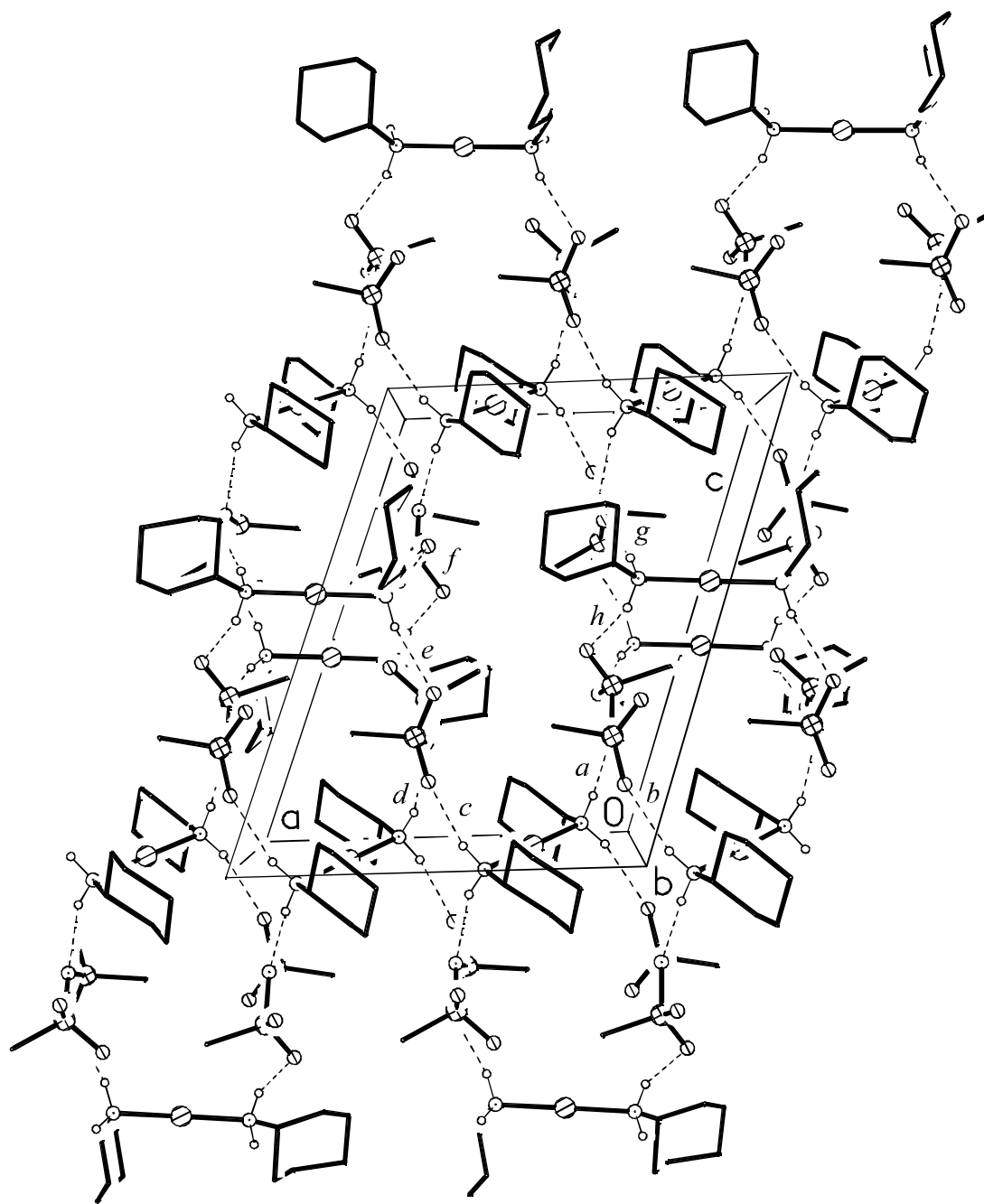


Abb. 43 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(methansulfonyl)amid, **32**, Schichtbildung parallel zu (1 0 1), Sicht auf die xz -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

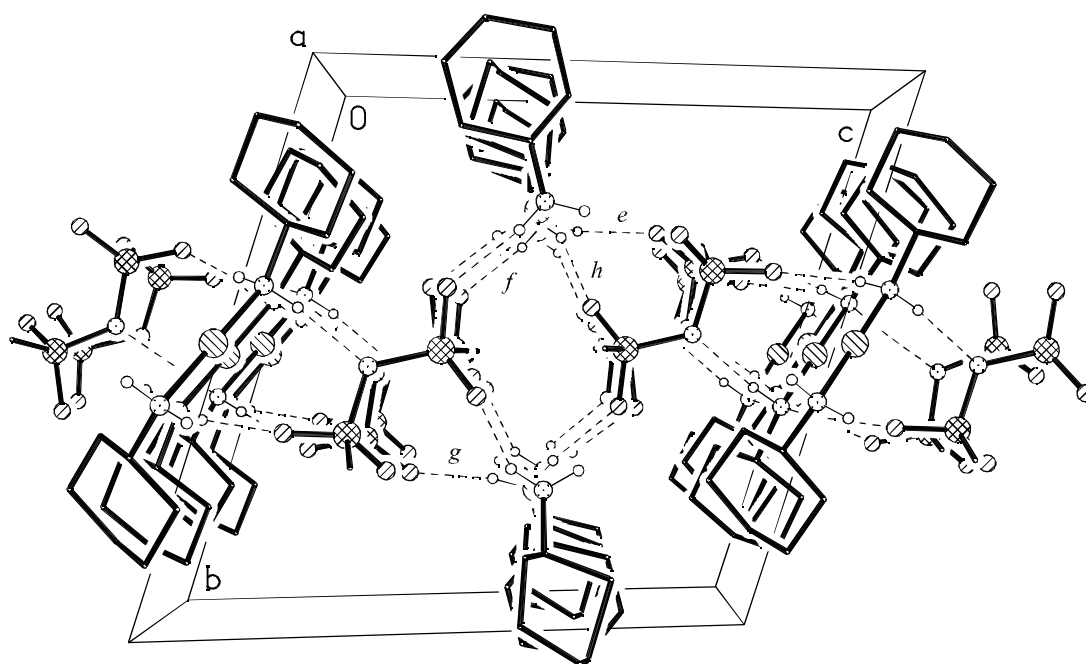


Abb. 44 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(methansulfonyl)amid, **32**, Schichtbildung parallel zu (1 0 1), Sicht auf die yz -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Um die strukturbestimmenden Ringe näher zu charakterisieren, wird für **32** im folgenden eine graphentheoretische Analyse der Wasserstoffbrücken auf unitärem und binärem Niveau vorgenommen. Die unitären Graphensätze N_1 sind in Tab. 3.2 angegeben, die Matrix der binären Graphensätze befindet sich in Tab. 3.3 (die Matrix ist symmetrisch zur Hauptdiagonalen, da $N_2(x, y) = N_2(y, x)$; identische Graphensätze wurden nicht angegeben). Weitere schichtaufbauende Teilstrukturen finden sich auf quaternärem Niveau (s. S. 82).

Tab. 3.3 Binäre Graphensätze der Wasserstoffbrücken in **32**

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
<i>a</i>	N ₁							
<i>b</i>	R ₄ ⁴ (12)	N ₁						
<i>c</i>	D ₂ ² (7)	D ₂ ² (7)	N ₁					
<i>d</i>	D ₂ ² (7)	D ₂ ² (7)	R ₄ ⁴ (12)	N ₁				
<i>e</i>	—	—	D ₂ ² (7)	D ₂ ² (5)	N ₁			
<i>f</i>	D ₂ ² (5)	D ₂ ² (7)	—	—	D ₂ ² (5)	N ₁		
<i>g</i>	—	—	D ₂ ² (7)	D ₂ ² (5)	R ₄ ⁴ (20)	D ₂ ² (7)	N ₁	
<i>h</i>	D ₂ ² (5)	D ₂ ² (7)	—	—	D ₂ ² (7)	R ₄ ⁴ (16)	D ₂ ² (5)	N ₁

Die beiden kristallographisch unabhängigen Kationen und Anionen sind jeweils an vier Wasserstoffbrücken beteiligt: Kation 1 an *a*, *b*, *c*, *d*; Anion 1 an *a*, *b*, *f*, *h*; Kation 2 an *e*, *f*, *g*, *h*; Anion 2 an *c*, *d*, *e*, *g*. Binäre Graphensätze können nur dann erhalten werden, wenn die beiden betrachteten Wasserstoffbrücken vom selben Molekül, d.h. hier entweder vom selben Kation oder vom selben Anion, ausgehen. Gehen die Wasserstoffbrücken sowohl vom selben Kation als auch vom selben Anion aus (hier z.B. die Wasserstoffbrücken *a* und *b*), so kann man, in Abhängigkeit von der Symmetrie, als Motive Ketten (durch Translation, Schraubenachsen, Gleitspiegel) oder Ringe (durch Inversion, Drehachsen, Spiegel) erhalten.^[30] Bei **32** erhält man Ringe über Inversionszentren. Durch die Kombination von mehr als zwei Wasserstoffbrücken erhält man in **32** außerdem Ketten, mit N₄(*a*, *b*, *g*, *h*) = **C₄⁴(14)** (s. Abb. 45) oder weitere Ringe, mit N₄(*b*, *d*, *e*, *h*) = **R₄⁴(18)** (s. Abb. 46). Durch Kombination dieser quaternären und der binären Graphensätze erhält man dann Schichten.

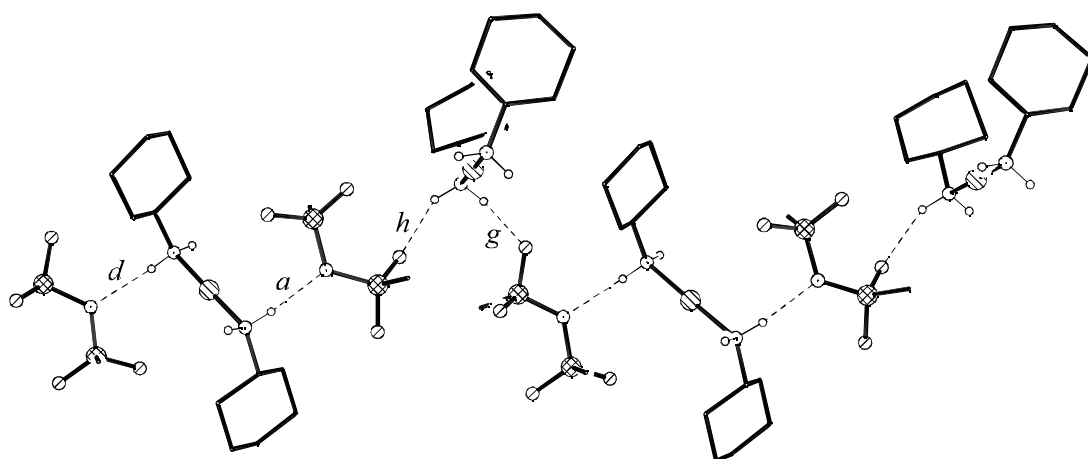


Abb. 45 Bis(cyclohexylamin)gold(I) Di(methansulfonyl)amin, **32**, Kettenbildung entlang (0 0 1) durch die Wasserstoffbrücken *a*, *d*, *g* und *h*. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

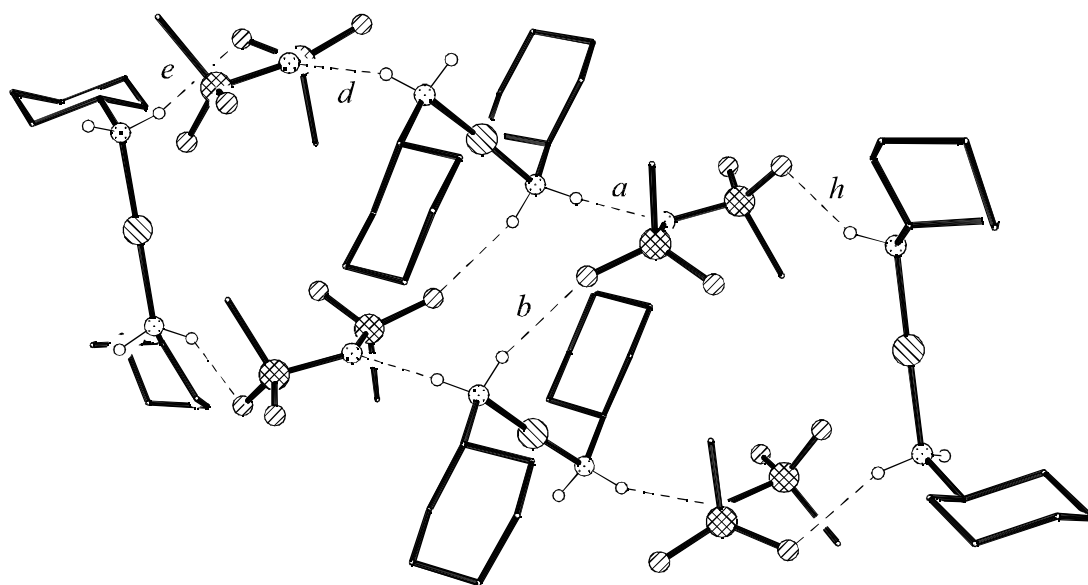


Abb. 46 Bis(cyclohexylamin)gold(I) Di(methansulfonyl)amid, **32**, Teilstruktur mit den Wasserstoffbrücken *a*, *b*, *d*, *e* und *h*: Doppelkettenbildung entlang (0.5 0 1). Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Tab. 3.4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **32**

Au(1)-N(2)	2.050(10)	S(3)-O(6)	1.451(9)
Au(1)-N(1)	2.053(10)	S(3)-O(5)	1.464(9)
Au(2)-N(4)	2.029(12)	S(3)-N(6)	1.580(12)
Au(2)-N(3)	2.033(11)	S(3)-C(3)	1.777(12)
S(1)-O(2)	1.442(9)	S(4)-O(7)	1.457(11)
S(1)-O(1)	1.446(9)	S(4)-O(8)	1.457(9)
S(1)-N(5)	1.621(9)	S(4)-N(6)	1.591(11)
S(1)-C(1)	1.757(11)	S(4)-C(4)	1.748(11)
S(2)-O(4)	1.436(9)	N(1)-C(11)	1.516(16)
S(2)-O(3)	1.446(9)	N(2)-C(21)	1.458(16)
S(2)-N(5)	1.573(11)	N(3)-C(31)	1.476(17)
S(2)-C(2)	1.768(12)	N(4)-C(41)	1.51(2)
N(2)-Au(1)-N(1)	177.9(4)	O(5)-S(3)-N(6)	106.4(6)
N(4)-Au(2)-N(3)	178.9(5)	O(6)-S(3)-C(3)	106.0(6)
O(2)-S(1)-O(1)	115.9(6)	O(5)-S(3)-C(3)	106.0(6)
O(2)-S(1)-N(5)	111.9(5)	N(6)-S(3)-C(3)	107.0(6)
O(1)-S(1)-N(5)	107.3(5)	O(7)-S(4)-O(8)	116.5(6)
O(2)-S(1)-C(1)	106.5(5)	O(7)-S(4)-N(6)	106.4(6)
O(1)-S(1)-C(1)	107.1(6)	O(8)-S(4)-N(6)	112.2(6)
N(5)-S(1)-C(1)	107.8(5)	O(7)-S(4)-C(4)	107.4(6)
O(4)-S(2)-O(3)	115.9(6)	O(8)-S(4)-C(4)	106.3(6)
O(4)-S(2)-N(5)	113.6(5)	N(6)-S(4)-C(4)	107.7(6)
O(3)-S(2)-N(5)	106.2(6)	C(11)-N(1)-Au(1)	117.5(7)
O(4)-S(2)-C(2)	106.7(6)	C(21)-N(2)-Au(1)	115.6(7)
O(3)-S(2)-C(2)	107.5(6)	C(31)-N(3)-Au(2)	117.6(9)
N(5)-S(2)-C(2)	106.3(6)	C(41)-N(4)-Au(2)	113.1(11)
O(6)-S(3)-O(5)	117.1(6)	S(2)-N(5)-S(1)	119.8(6)
O(6)-S(3)-N(6)	113.7(6)	S(3)-N(6)-S(4)	120.3(6)

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-*o*-benzo-disulfonylamid-Dichlormethan (2/3), **33**

Zwei Formeleinheiten von **33** kristallisierten mit drei Molekülen Dichlormethan. Die Atome C99, C11, C12, C13 der Dichlormethanmoleküle sowie das Goldatom und der Amid-Stickstoff (N2) liegen in einer Spiegelebene. Das Kohlenstoffatom des zweiten

Dichlormethanmoleküls (C98) liegt auf einer zweizähligen Achse und ist über die Spiegelebene auf zwei Lagen fehlgeordnet (s. Abb. 50).

Das Goldatom ist linear koordiniert [N1-Au-N1' 177.1(4)°], die Gold-Stickstoff-Bindungslänge von 2.045(7) entspricht der in **32** (2.029(12) bis 2.053(10) Å). Die Cyclohexylringe sind ekliptisch angeordnet (aus Symmetriegründen beträgt der Torsionswinkel C11-N1...N1'-C11' 0°).

Die Schwefel-Stickstoff-Bindungslänge von 1.554(5) Å ist etwas kürzer als in den Dimesylamid-Anionen in **32** (1.573(11) bis 1.621(9) Å) und kürzer als in den Silbersalzkomplexen des *o*-Benzo-Disulfonylamids (1.613(2) Å im Monohydrat [Ag(H₂O){N(SO₂)₂C₆H₄}]^[112], 1.614(1) Å in [Ag(NCCH₃){N(SO₂)₂C₆H₄}]^[107]).

Da der Winkel am Amid-Stickstoff in den Silbersalzen [111.6(2) bzw. 116.7(1)°] kleiner ist als in **33** [119.7(7)°], wird die kürzere Bindungslänge in **33** auf einen stärkeren sp²-Charakter des Stickstoffs zurückzuführen sein. Dies entspricht der Annahme einer stärkeren Rückbindung durch die zusätzliche Ladung im Fall des unkoordinierten Anions. O1 und O2 liegen ober- bzw. unterhalb der S-N2-S'-Bindungsebene, bedingt durch das starre Gerüst des Anions (s. Abb. 47).

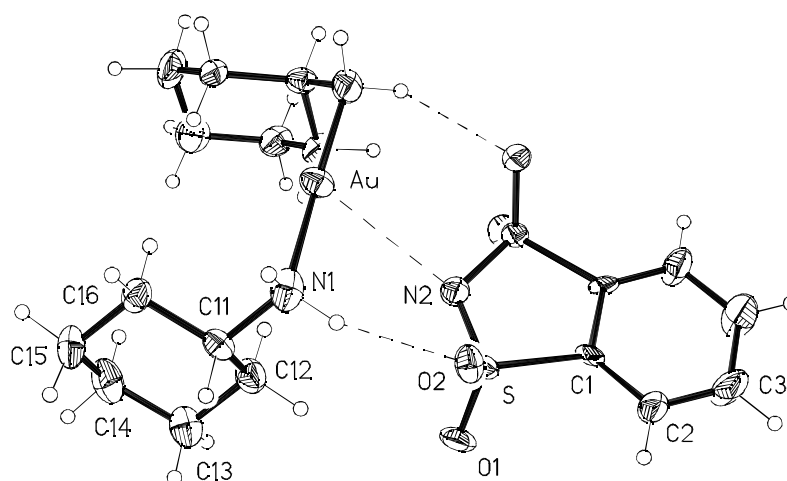


Abb. 47 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-*o*-benzo-disulfonylamid-Dichlormethan (2/3), **33**, asymmetrische Einheit numeriert. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich. Der Übersichtlichkeit halber ohne Dichlormethan. Unterbrochene Linien stellen sekundäre Bindungen dar.

In **33** stehen vier klassische Wasserstoffbrücken-Donoren und fünf Akzeptoren zur Verfügung (vier Sauerstoffatome und das Amid-Stickstoffatom). Das Stickstoffatom zeigt einen langen Kontakt zum Gold ($\text{Au}\cdots\text{N2}$ 3.382(10) Å, Summe der van-der-Waals-Radien: 3.21 Å^[1]). Die Sauerstoffatome sind an Wasserstoffbrücken beteiligt. Durch die kristallographische Symmetrie sind nur zwei der Wasserstoffatome und zwei der Sauerstoffatome unabhängig. Die Sekundärstruktur wird durch drei unabhängige Wasserstoffbrücken aufgebaut (s. Tab. 3.5):

Tab. 3.5 Wasserstoffbrücken in **33**, nicht normalisiert

N ^o	Brücke	H \cdots O [Å]	N \cdots O [Å]	N-H \cdots O [°]	N ₁
<i>a</i>	N1-H1A \cdots O2	2.28	3.125(10)	154.5(2)	R ₂ ² (10)
<i>b</i>	N1-H1B \cdots O2 ⁱ	2.57	3.013(10)	110.3(2)	R ₂ ² (10)
<i>c</i>	N1-H1B \cdots O1 ⁱⁱ	2.49	3.141(9)	128.0(2)	C ₂ ² (10)

Operatoren i 1 - *x*, *y*, 1 - *z*; ii 0.5 + *x*, 0.5 - *y*, *z*

H1B ist das Donor-Atom einer Drei-Zentren-Brücke, O2 das Akzeptoratom gegabelter Wasserstoffbrücken. Durch Kombination der Wasserstoffbrücken *a* und *b* erhält man den Deskriptor $\text{N}_2(a, b) = \text{R}_4^2(8)$, durch Kombination der Wasserstoffbrücken *b* und *c* den Deskriptor $\text{N}_2(b, c) = \text{R}_2^4(8)$. Als Sekundärstruktur erhält man also Schichten senkrecht zur *z*-Achse (s. Abb. 50).

Durch die Wasserstoffbrücken *a* und *b* bilden sich Dimere aus jeweils zwei Formeleinheiten, durch die Wasserstoffbrücke *c* werden diese Dimere zu Ketten verknüpft. Die Kombination beider Motive führt zum Aufbau von Schichten parallel zu (1 1 0) (s. Abb. 48, 49, 50).

Alle Cyclohexylringe der L₂Au⁺-Kationen in **32**, **33** und in der folgenden Struktur **35** liegen in Sesselkonformation vor.¹⁹

¹⁹ Torsionswinkel s. krist. Anhang

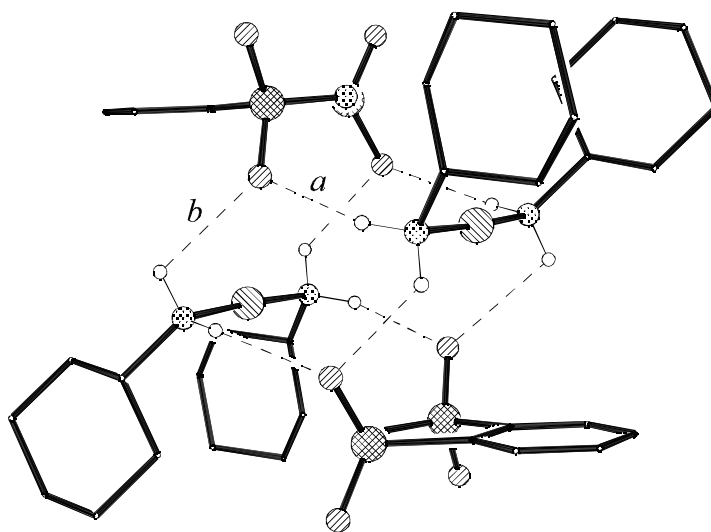


Abb. 48 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-*o*-benzo-disulfonylamid, **33**, Dimere durch die Wasserstoffbrücken *a* und *b*. Atomradien willkürlich, der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

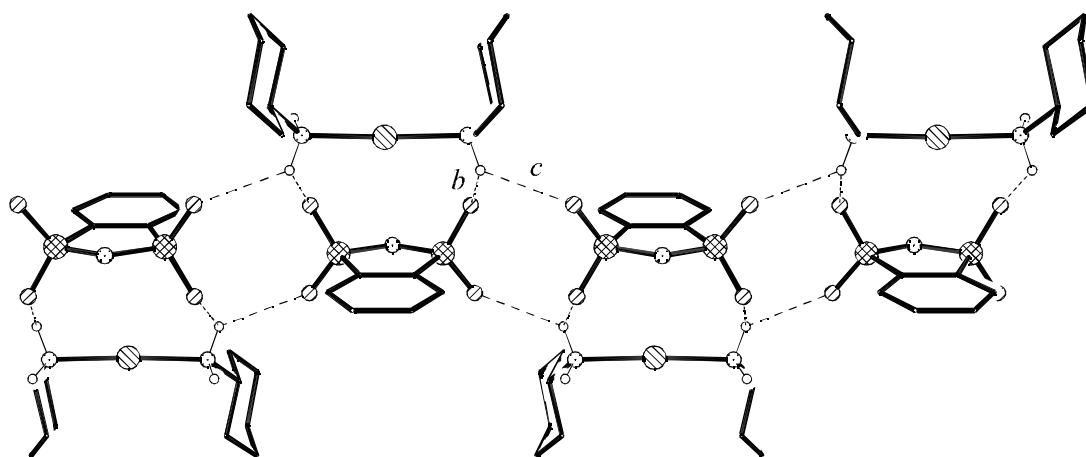


Abb. 49 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-*o*-benzo-disulfonylamid, **33**, Doppelketten parallel zu (0 1 0) durch die Wasserstoffbrücken *b* und *c*. Atomradien willkürlich, der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

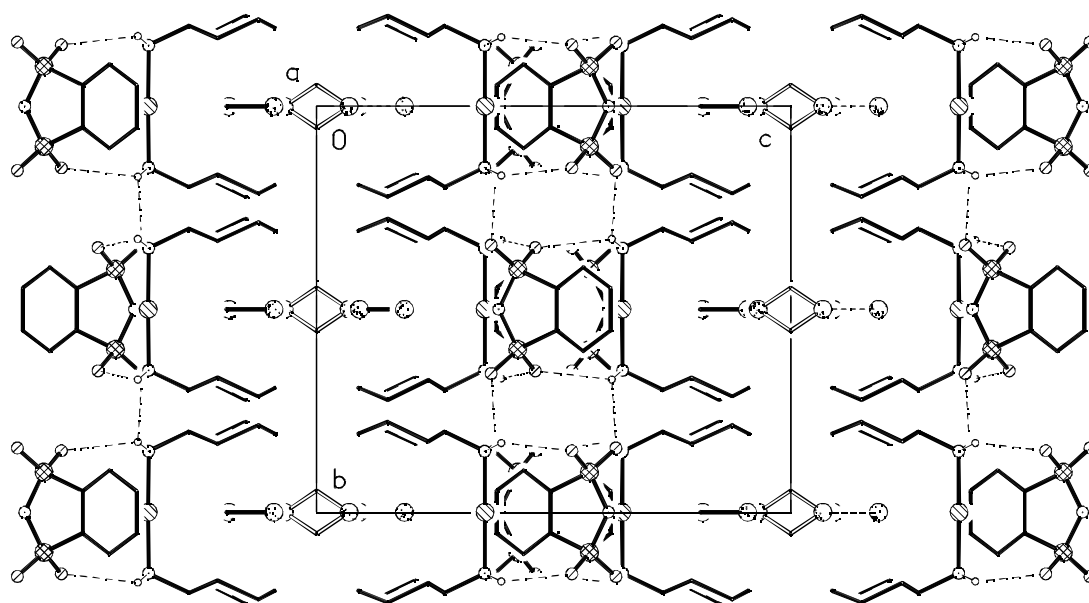


Abb. 50 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-*o*-benzo-disulfonylamid-Dichlormethan (2/3), **33**, Projektion entlang der *x*-Achse. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Durchbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Tab. 3.6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **33**

Au-N(1)	2.045(7)	N(1)-C(11)	1.502(10)
S-O(1)	1.436(6)	C(99)-Cl(1)	1.740(15)
S-O(2)	1.445(6)	C(99)-Cl(2)	1.747(15)
S-N(2)	1.554(5)	C(98)-Cl(3)	1.631(19)
S-C(1)	1.770(8)		
N(1) ⁱ -Au-N(1)	177.1(4)	N(2)-S-C(1)	99.0(4)
O(1)-S-O(2)	113.2(4)	C(11)-N(1)-Au	116.5(5)
O(1)-S-N(2)	113.0(5)	S-N(2)-S ⁱ	119.7(7)
O(2)-S-N(2)	111.9(4)	C(1) ⁱ -C(1)-S	111.2(3)
O(1)-S-C(1)	109.7(4)	Cl(1)-C(99)-Cl(2)	112.2(8)
O(2)-S-C(1)	109.0(4)		

Operatoren i *x*, 1-*y*, *z*

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amid, **35**

35 kristallisierte mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das Goldatom liegt auf einem Inversionszentrum, die Sulfonylamidgruppe des Anions ist in **35** über ein Inversionszentrum auf zwei Lagen ungeordnet. Die Röntgenstrukturanalyse von **35** wurde von Frau S. Friedrichs durchgeführt.^[113]

Wie in den anderen Komplexen mit Bis(cyclohexylamin)gold(I)-Kation wird die Packung durch die Wasserstoffbrücken bestimmt (s. Abb. 51). Alle Amin-Wasserstoffatome sind an Wasserstoffbrücken beteiligt: die $H\cdots O$ -Abstände liegen zwischen 2.10(5) und 2.23(5) Å, die Winkel am Wasserstoff zwischen 147(6) und 169(6)°.

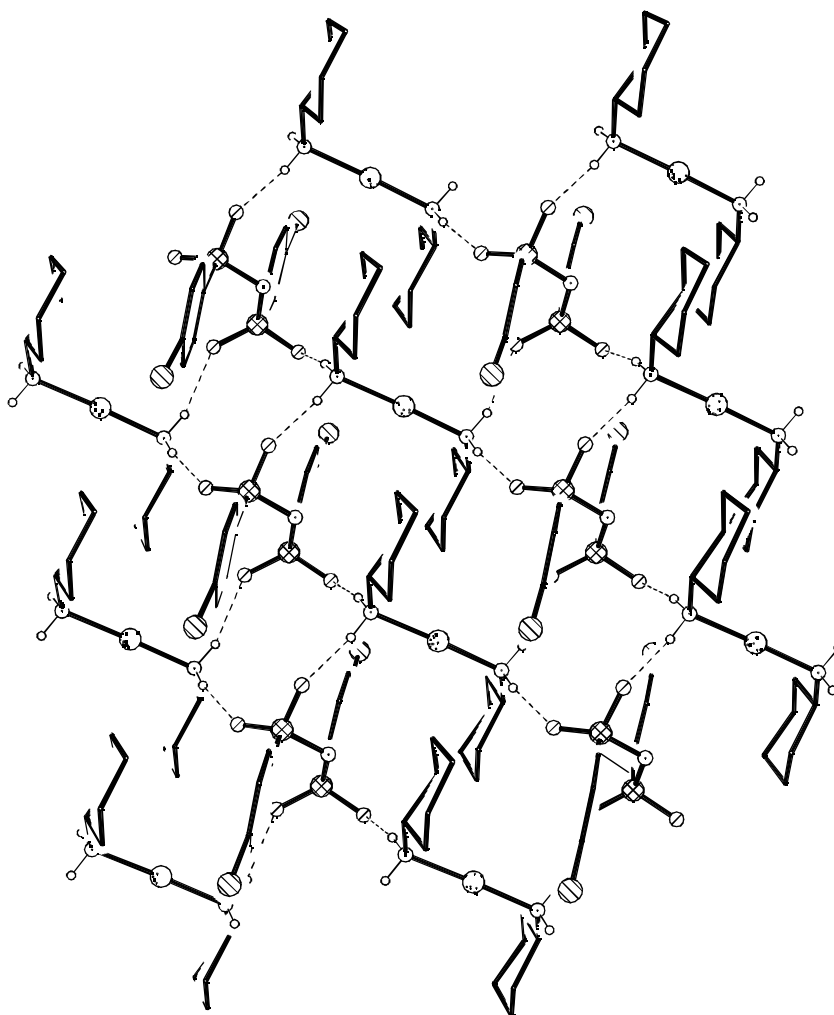


Abb. 51 Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amid, **35**. Schichten parallel zu $(xy0)$. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar. Nur eine der beiden Lagen der Sulfonylamidgruppe ist dargestellt.

Als binäre Graphen erhält man in **35** Ketten mit den Deskriptoren $C_2^2(8)$ und $C_2^2(10)$. Durch die Kombination dieser Ketten erhält man als Sekundärstruktur Schichten parallel zu $(x\ y\ 0)$. Das auffälligste Motiv in diesen Schichten sind Ringe. Die kleinsten Ringe werden durch den Deskriptor $R_4^4(12)$ beschrieben.

3.2.2 Ein Komplex mit Bis(pyrrolidin)gold(I)-Kation

Um den Einfluß des Dimesylamid-Anions auf die Struktur zu untersuchen, wurde **17b** mit einem leichten Überschuß des Dimesylamid-Silbersalzes umgesetzt, mit dem Ziel, die zu **32** analoge Struktur zu erhalten. Anstatt Bis(pyrrolidin)gold(I)-dimesylamid kristallisierte jedoch Bis(pyrrolidin)gold(I)-bis(dimesylamido)argentat(I) (**36**, s. Abb. 52). Eine Wiederholung der Reaktion mit genauer 1:1-Stöchiometrie führte zu keinem isolierbaren Produkt.

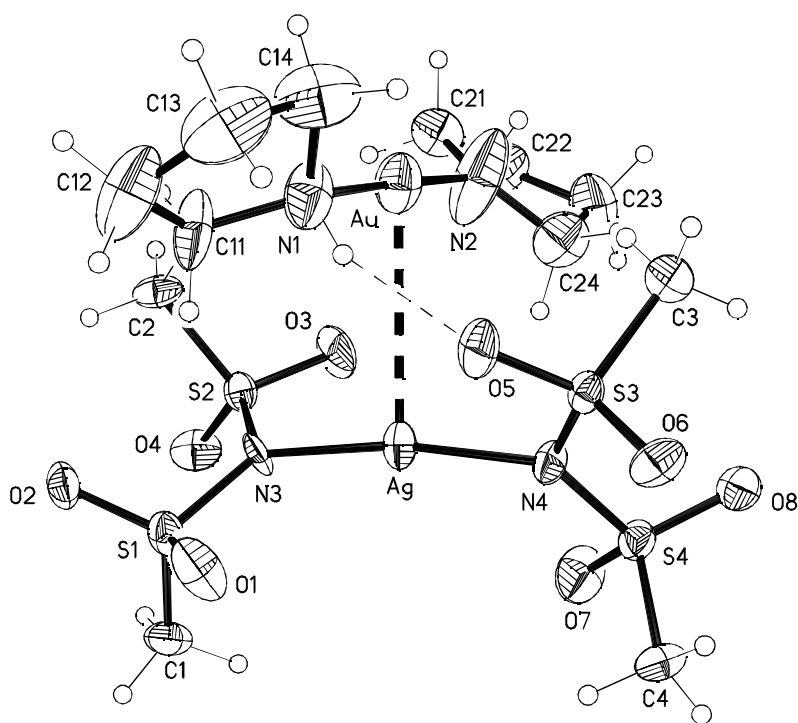


Abb. 52 Bis(pyrrolidin)gold(I)-bis(dimesylamido)argentat(I), **36**, asymmetrische Einheit mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradialen willkürlich. Durchbrochene Linien stellen d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen (dick) bzw. Wasserstoffbrücken dar (dünn).

In **36** ist das Goldatom linear koordiniert [N1-Au-N2 178.0(6)°], die Gold-Stickstoff-Bindungslänge von 2.050(10) (Au-N1) entspricht den Au-N-Bindungslängen in **17b** (2.052(6) bis 2.055(7) Å). Die zweite Gold-Stickstoff-Bindung ist deutlich kürzer (Au-N2: 1.978(12) Å). Ähnlich kurze Au-N-Bindungen findet man im Bis(4-Hydroxymethyl-1,5-dimethylimidazol)gold(I)chlorid, mit Au-N 2.000(5) bzw. 2.011(5) Å.^[74] Es läßt sich ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen der Au-N-Bindungslänge und den Wasserstoffbrücken herstellen: Im Imidazol-Komplex sind keine Wasserstoffbrücken vorhanden,^[74] der Wasserstoff an N2 in **36** ist an einer sehr langen Wasserstoffbrücke beteiligt, der Wasserstoff an N1 in **36** dagegen an einer relativ kurzen (s. Tab. 3.7). Demnach könnte die Gold-Stickstoff-Bindungslänge durch Wasserstoffbrückenbildung beeinflussbar sein. Die unterschiedlichen Au-N-Bindungslängen in **36** sind aber auch durch die Unordnung der Pyrrolidinringe zu erklären. Die Unordnungslagen ließen sich, wahrscheinlich wegen der Pseudosymmetrie^[204] von Au und Ag²⁰, in **36** nicht getrennt verfeinern. Die Pyrrolidinringe liegen in Briefumschlagkonformation vor, mit C14 bzw. C23 als „Umschlagspitze“.²¹

Die mittlere Abweichung aus der Ringebene beträgt für den Pyrrolidinring mit N1 0.16 Å, für den Ring mit N2 0.13 Å.

Tab. 3.7 Wasserstoffbrücken in **36**, nicht normalisiert

Brücke	H···O [Å]	N···O [Å]	N-H···O [Å]	N _i
N1-H1···O5	2.02	2.895(15)	155.4	D
N2-H2···O7 ⁱ	2.49	3.39(2)	161.8	D

Operator i x, y, z-1.

²⁰ Beide Atome liegen annähernd auf 0.25 0.5 z

²¹ Torsionswinkel s. krist. Anhang

Das Kation und das Anion werden in **36** durch einen d^{10} - d^{10} -Kontakt der beiden Münzmetallatome ($\text{Au}\cdots\text{Ag}$ 3.2976(13) Å) und die Wasserstoffbrücke N1-H1 \cdots O5 zusammengehalten. Der Gold-Silber-Wechselwirkungskontakt ist länger als z.B. in $[\text{Ag}\{[\text{Au}(\mu\text{-}N^3,C^2\text{-bzim})]_3\}_2]^+\text{BF}_4^-$ (2.731(2) bis 2.922(2) Å, bzim = 1-Benzylimidazolat)^[114] oder in $[\text{Au}_4\text{Ag}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4(\mu\text{-dppm})_2]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (2.7179(13) bis 2.7822(13) Å, dppm = Bis(diphenylphosphino)methan)^[115] (in beiden Komplexen ist das Silber nur über die Goldatome koordiniert). Der Kontakt entspricht von der Länge aber einer aurophilen Wechselwirkung.

Das Anion besteht aus einem Silberatom mit zwei Dimesylamid-Liganden. Das Silberatom ist linear koordiniert [N3-Ag-N4 178.0(6)°], die Silber-Stickstoff-Bindungslänge von 2.117(8) (Ag-N3) bzw. 2.123(9) Å (Ag-N4) entspricht der in $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4]$ $[\text{Ag}(\text{NMs}_2)_2]$ ^[107] bestimmten (2.129(2) Å), ebenso die Schwefel-Stickstoff-Bindungslängen (**36**: S1-N3 1.638(9), S2-N3 1.625(9), S3-N4 1.622(10), S4-N4 1.626(9) Å, vgl. 1.630(2) Å^[107]). Die S-N-Bindungslänge in **36** unterscheidet sich kaum von der im freien Dimesylamid-Anion (in **32**: 1.573(11) bis 1.621(9) Å), im Gegensatz zu den Strukturen des *o*-Benzo-Dimesylamids (s. S. 85). Der S-N-S-Bindungswinkel von 119.9(5) (S1-N3-S2) bzw. 120.8(5)° (S3-N4-S4) entspricht der Annahme einer sp^2 -Hybridisierung für das Stickstoffatom.

Die beiden Dimesylamid-Liganden liegen in gestaffelter Konformation vor, mit O1 (-0.20(2) Å) und O3 (0.27(2) Å) bzw. O5 (0.28(1) Å) und O7 (-0.11(2) Å) in der jeweiligen S-N-S-Bindungsebene (Abweichung in Klammern). Aus den Torsionswinkeln ergibt sich, daß die Dimesylamid-Liganden gleiche Konformation haben [O1-S1-N3-S2 -171.5(7), O2-S1-N3-S2 -43.2(8), O5-S3-N4-S4 -168.4(6), O6-S3-N4-S4 -41.6(8)°]. Im Gegensatz zum oben erwähnten Acetonitril-Komplex^[107] sind in **36** die am Silber koordinierten Dimesylamid-Liganden gegeneinander verdreht [S2-N3 \cdots N4-S3 101.2(8), S2-N3 \cdots N4-S4 -77.9(7)°], möglicherweise durch den Einfluß der Wasserstoffbrücken.

Die N-Au-N- und N-Ag-N-Bindungsachsen stehen nahezu senkrecht aufeinander [N1-Au \cdots Ag-N3 88.0(4), N1-Au \cdots Ag-N4 -91.5(4)°].

Durch die Wasserstoffbrücken bilden sich Ketten entlang der z -Achse, mit unitärem Graphensatz $N_1 = DD^{22}$ und binärem Graphensatz $N_2 = C_2^2(10)$ (s. Abb. 53).

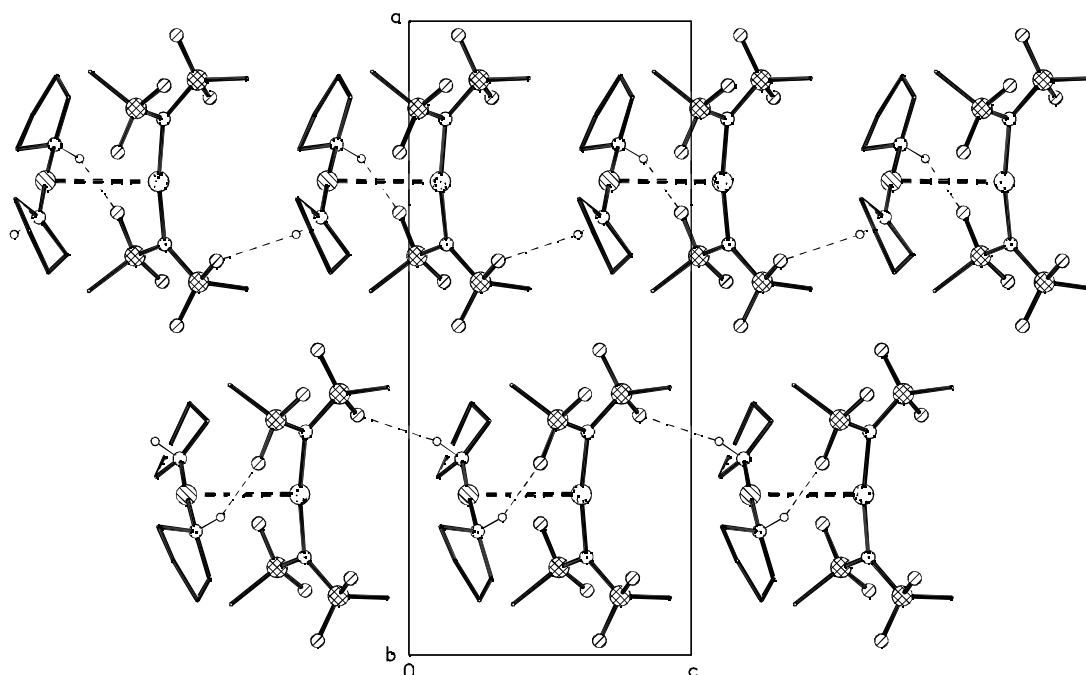


Abb. 53 Bis(pyrrolidin)gold(I)-bis(dimethansulfonylamid)argentat(I), **36**, Projektion entlang der y -Achse. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen (dick) bzw. Wasserstoffbrücken dar (dünn).

22 Ohne Berücksichtigung des Ag-Au-Kontakts. Wird der Ag-Au-Kontakt als Bindung angesehen, erhielte man den unitären Graphensatz $N_1 = S(7)$.

Tab. 3.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 37

Au-N(2)	1.978(12)	S(3)-O(5)	1.434(8)
Au-N(1)	2.050(10)	S(3)-O(6)	1.440(8)
Au-Ag	3.2976(13)	S(3)-N(4)	1.622(10)
Ag-N(3)	2.117(8)	S(3)-C(3)	1.759(11)
Ag-N(4)	2.123(9)	S(4)-O(8)	1.431(8)
S(1)-O(1)	1.436(8)	S(4)-O(7)	1.463(9)
S(1)-O(2)	1.442(8)	S(4)-N(4)	1.626(9)
S(1)-N(3)	1.638(9)	S(4)-C(4)	1.783(13)
S(1)-C(1)	1.750(14)	N(1)-C(11)	1.440(17)
S(2)-O(4)	1.427(9)	N(1)-C(14)	1.467(17)
S(2)-O(3)	1.444(8)	N(2)-C(24)	1.404(19)
S(2)-N(3)	1.625(9)	N(2)-C(21)	1.456(17)
S(2)-C(2)	1.768(11)		
N(2)-Au-N(1)	178.0(6)	O(5)-S(3)-N(4)	104.6(5)
N(2)-Au-Ag	94.5(6)	O(6)-S(3)-N(4)	110.6(5)
N(1)-Au-Ag	83.6(4)	O(8)-S(4)-N(4)	111.5(5)
N(3)-Ag-N(4)	171.3(4)	O(7)-S(4)-N(4)	105.3(5)
N(3)-Ag-Au	94.2(3)	O(8)-S(4)-C(4)	107.1(6)
N(4)-Ag-Au	94.6(3)	O(7)-S(4)-C(4)	105.8(6)
O(1)-S(1)-O(2)	117.8(5)	N(4)-S(4)-C(4)	107.6(5)
O(1)-S(1)-N(3)	104.8(5)	C(11)-N(1)-C(14)	109.8(12)
O(2)-S(1)-N(3)	111.1(5)	C(11)-N(1)-Au	118.6(8)
O(1)-S(1)-C(1)	108.4(7)	C(14)-N(1)-Au	114.7(10)
O(2)-S(1)-C(1)	107.2(6)	C(24)-N(2)-C(21)	111.4(12)
N(3)-S(1)-C(1)	107.0(6)	C(24)-N(2)-Au	124.0(10)
O(4)-S(2)-O(3)	116.4(5)	C(21)-N(2)-Au	121.8(10)
O(4)-S(2)-N(3)	112.3(5)	S(2)-N(3)-S(1)	119.9(5)
O(3)-S(2)-N(3)	104.5(5)	S(2)-N(3)-Ag	123.4(5)
O(4)-S(2)-C(2)	107.7(5)	S(1)-N(3)-Ag	116.6(5)
O(3)-S(2)-C(2)	108.7(6)	S(3)-N(4)-S(4)	120.8(5)
N(3)-S(2)-C(2)	106.7(5)	S(3)-N(4)-Ag	123.1(5)
O(5)-S(3)-O(6)	117.1(5)	S(4)-N(4)-Ag	116.0(5)

3.3 Molekulare Komplexe mit Tetrahydrothiophen

Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), **37**, Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), **38**, und Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), **39**, wurden durch die Reaktion von (tht)AuCl mit den entsprechenden Silbersalzen dargestellt. Von den drei Verbindungen konnten für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Kristalle des Dichlormethansolvats von **39**, **39a**, wurden als Nebenprodukt der Darstellung von **36** erhalten.

3.3.1 Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I)

Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), **37**, kristallisierte mit vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (s. Abb. 54).

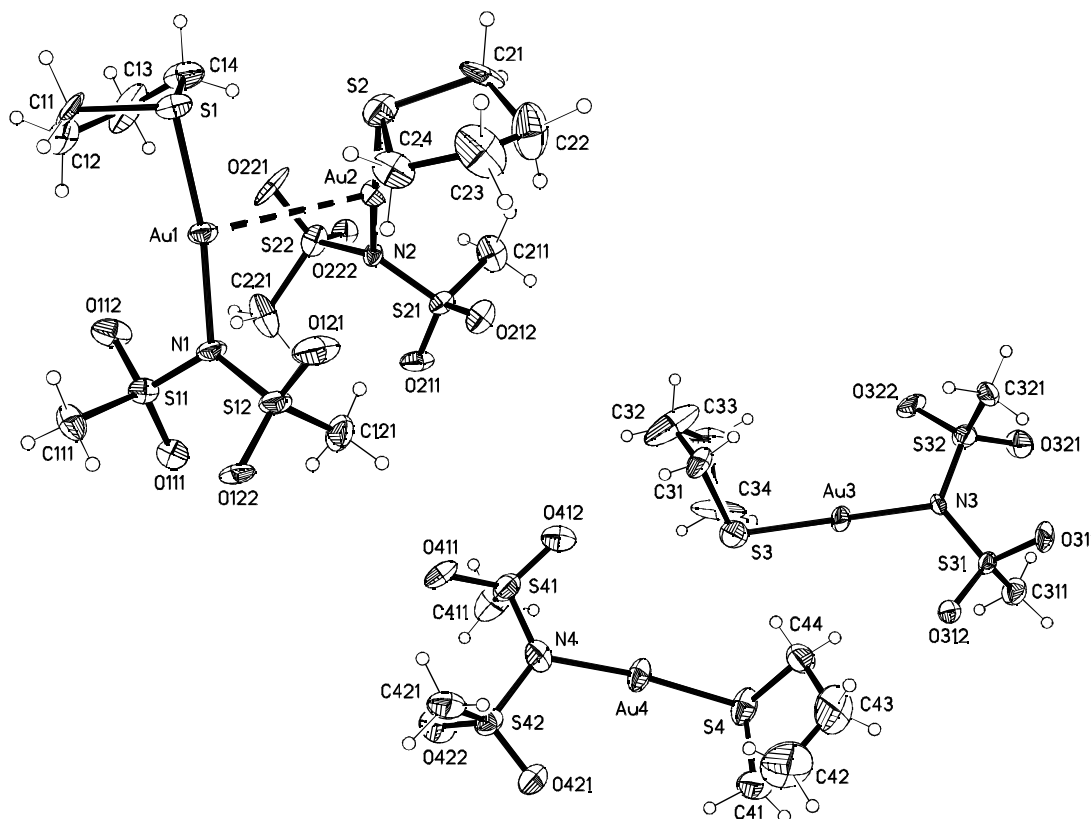


Abb. 54 Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), **37**. Die Moleküle der asymmetrischen Einheit, mit Nummerierungsschema. Links: Dimerbildung durch aurophile Wechselwirkung. Rechts: Die monomeren Moleküle. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Au...Au-Wechselwirkungen dar.

Die vier Goldatome sind leicht verzerrt linear koordiniert: N1-Au1-S1 171.3(3), N2-Au2-S2 175.6(3), N3-Au3-S3 175.9(3), N4-Au4-S4 174.2(3)°. Die Gold-Schwefel-Bindungslängen von 2.256(3) (Au1-S1), 2.258(3) (Au2-S2), 2.280(4) (Au3-S3) und 2.249(3) Å (Au4-S4) entsprechen der Au-S-Bindungslänge in (tht)AuCl (2.259(11) und 2.279(9) Å).^[116] Die Konformation der tht-Ringe läßt sich für die Ringe mit S2 bzw. S3 am besten als Briefumschlag (E) beschreiben (mit C22 bzw. C33 als „Umschlagspitze“), für die Ringe mit S1 bzw. S4 dagegen eher als Halbsessel-Konformation (T, mit S1 bzw. S4 auf der gedachten C₂-Achse).²³ Die mittlere Abweichung der Atome zur besten Ebene durch den Ring beträgt 0.20 (S1), 0.18 (S2), 0.17 (S3) bzw. 0.17 Å (S4).

Die Gold-Stickstoff-Bindungslängen unterstützen die Annahme einer sp²-Hybridisierung des Amid-Stickstoffs, da sie den Au-N-Bindungen in den Gold(I)-Pyridin-Komplexen entsprechen. Auch der S-N-S-Winkel in den vier unabhängigen Molekülen in **37** unterstützt diese Annahme (s. Tab. 3.9).

Tab. 3.9 Au-N-Bindungslängen und S-N-S-Winkel in **37**

Verbindung	Au-N [Å]	S-N-S [°]	Winkelsumme
37	2.071(9) Au1-N1	121.0(6) S11-N1-S12	358(2)
	2.066(9) Au2-N2	120.6(6) S21-N2-S22	359(2)
	2.074(9) Au3-N3	121.7(6) S31-N3-S32	360(2)
	2.055(10) Au4-N4	121.0(6) S41-N4-S42	358(2)
pyAuCl ^[76]	2.08(3), 2.10(4)		
1	2.044(4)		
3	2.045(4)		
4	2.066(5)		

²³ Torsionswinkel s. krist. Anhang

Die S-N-Bindungslängen (1.616(10) bis 1.649(11) Å) sind im Mittel etwas länger als in **32** (1.573(11) bis 1.621(9) Å), entsprechen aber denen in **36** (1.622(10) bis 1.638(9) Å). Die O-S-N-S-Torsionswinkel [vom Betrag 35(1) bis 44(1) bzw. 161(1) bis 171(1)°] in den Dimesylamidgruppen der vier unabhängigen Moleküle in **37** entsprechen den in **32** und **36** bestimmten Werten. In allen Dimesylamidgruppen liegt annähernd C₂-Symmetrie vor (s. Tab. 3.10), unterschiedliche Vorzeichen entsprechen dabei den beiden chiralen Konformeren. Die Sauerstoffatome O112 [−0.21(2)], O121 [0.44(2)], O212 [0.23(1)], O221 [−0.29(2)], O312 [−0.36(1)], O322 [0.32(2)], O412 [−0.35(2)] und O421 [0.26(1) Å] liegen dabei annähernd in der S-N-S-Bindungsebene [Abweichung in Klammern].

Durch die vier unabhängigen Moleküle werden die vier Kombinationsmöglichkeiten der Konformation des tht-Ringes (E bzw. T) und der Konformation des Amids (+: beide Torsionswinkel > 0, bzw. −: beide Torsionswinkel < 0) realisiert: −T (Au1), −E (Au2), +E (Au3) und +T (Au4).

Tab. 3.10 Konformation der Dimesylamidgruppen in **37**

S-N-Bindungslängen [Å]		O-S-N-S-Torsionswinkel [°]	
S11-N1	1.622(9)	O111/O112-S11-N1-S12	−43(1)/−171(1)
S12-N1	1.643(10)	O121/O122-S12-N1-S11	−161(1)/−33(1)
S21-N2	1.637(10)	O211/O212-S21-N2-S22	−44(1)/−170(1)
S22-N2	1.623(9)	O221/O222-S22-N2-S21	−168(1)/−38(1)
S31-N3	1.632(10)	O311/O312-S31-N3-S32	37(1)/165(1)
S32-N3	1.616(10)	O321/O322-S32-N3-S31	37(1)/167(1)
S41-N3	1.626(11)	O411/O412-S41-N4-S42	35(1)/165(1)
S42-N3	1.649(11)	O421/O422-S42-N4-S41	169(1)/39(1)

Zwischen den Goldatomen Au1 und Au2 besteht eine aurophile Wechselwirkung (s. Abb. 54, Au1⋯Au2 3.2869(8) Å). Die S-Au-N-Bindungsachsen sind gegeneinander verdreht [S1-Au1⋯Au2-S2 49.12(13), N1-Au1⋯Au2-N2 50.0(4)°].

Die Kristallpackung von **37** ist aus Stapeln der Monomere und der Dimere aufgebaut (s. Abb. 55). Durch das Fehlen klassischer Wasserstoffbrücken-Donorgruppen kommt es zur Ausbildung nicht-konventioneller Wasserstoffbrücken des Typs C-H \cdots O. Die meisten – der von den Methylgruppen ausgehenden – Wasserstoffbrücken sind intramolekular in den Dimesylamidgruppen ausgebildet. Bei diesen Wasserstoffbrücken handelt es sich um Kontakte, die wahrscheinlich durch die Konformation des Amids vorgegeben werden. Die Winkel am Wasserstoffatom liegen bei diesen Kontakten zwischen 122.8 und 127.7°. Die übrigen Wasserstoffbrücken, mit Methyl- und Methylendonorgruppen, sind an der Packung beteiligt (s. Tab. 3.11). Auffällig ist dabei, daß sich die an Wasserstoffbrücken beteiligten Methylengruppen im Tetrahydrothiophen fast ausschließlich in α -Position befinden. Diese Beobachtung stimmt mit dem Ergebnis der NMR-Untersuchung überein. Dort ist das Signal der Methylengruppen in α -Position im Vergleich zum Signal der Methylengruppen in β -Position zu tiefem Feld verschoben. Dieses ist gleichzusetzen mit einer Entschirmung dieser Protonen (durch die Nähe zum Schwefel) bzw. einer daraus resultierenden größeren Acidität, wodurch wiederum die stärkere Beteiligung an den Wasserstoffbrücken erklärt werden kann.

Einige der Wasserstoffbrücken verknüpfen die Moleküle in der Teilstruktur der Dimerstapel, einige die Moleküle in der Teilstruktur der Monomerstapel. Diese Wasserstoffbrücken sind in Tab. 3.11 mit „(ds)“ bzw. „(ms)“ gekennzeichnet. Die übrigen Wasserstoffbrücken verknüpfen die Stapel untereinander. Die Kombination der Wasserstoffbrücken führt zu einer „knäuelartigen“ Verknüpfung der Moleküle im Kristall.

Tab. 3.11 An der Packung beteiligte C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken in **37**, mit H \cdots O < 2.6 Å und C-H \cdots O > 130°.

Brücke		H \cdots O [Å]	C \cdots O [Å]	C-H \cdots O [°]	N ₁
C321-H32D \cdots O111		2.41	3.377(14)	170.2	D
C321-H32E \cdots O122 ⁱ		2.41	3.346(15)	159.4	D
C421-H42E \cdots O211 ⁱⁱ		2.38	3.299(17)	155.5	D
C411-H41E \cdots O321 ⁱⁱⁱ (ms)		2.31	3.279(15)	169.3	D
C211-H21D \cdots O411 ^{iv}		2.36	3.331(16)	170.4	D
C24-H24B \cdots O121 (ds)		2.37	3.293(15)	155.8	D
C11-H11A \cdots O311 ^v		2.46	3.430(15)	165.4	D
C33-H33A \cdots O312 ^{vi} (ms)		2.59	3.323(17)	130.9	C(8)
C41-H41B \cdots O322 ^{vii} (ms)		2.40	3.361(18)	163.9	D
C21-H21A \cdots O411 ^{iv}		2.45	3.429(17)	168.9	D
C31-H31A \cdots O412 (ms)		2.51	3.328(17)	139.7	D
C24-H24A \cdots O422 ^{viii}		2.59	3.359(17)	134.6	D

Operatoren: i 1-x, 1-y, 1-z, ii x, y-1, z, iii 1-x, y-0.5, 0.5-z, iv -x, y+0.5, 0.5-z,
v 1-x, -y, 1-z, vi 1-x, y+0.5, 0.5-z, vii x, y-1, z

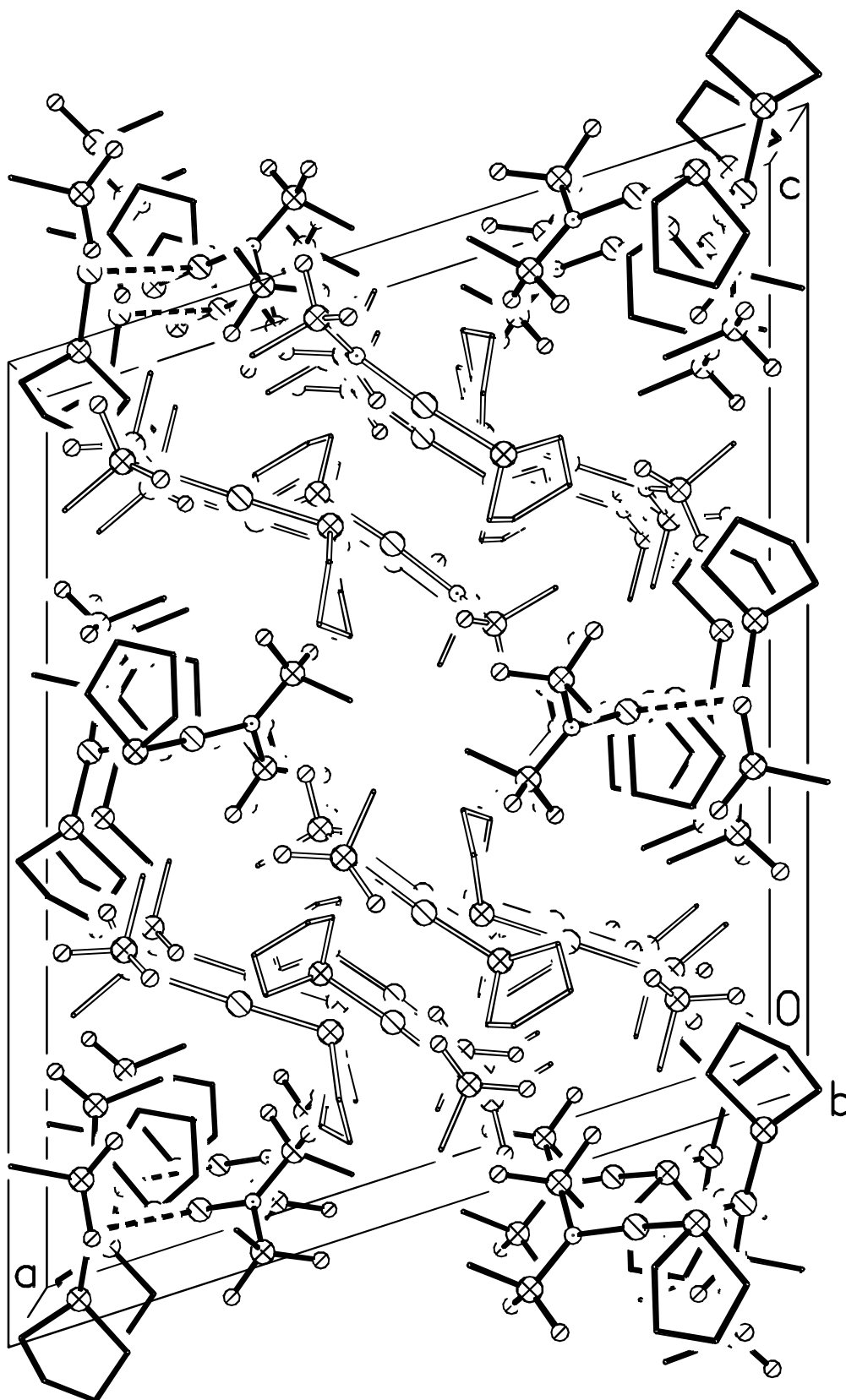


Abb. 55 Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), **37**, Sicht entlang der *y*-Achse. Geschlossene Bindungen: Teilstruktur der Dimer-Stapel. Offene Bindungen: Teilstruktur der Monomer-Stapel. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome und Wasserstoffbrücken, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen aurophile Wechselwirkungen dar.

Tab. 3.12 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 37

Au(1)-N(1)	2.071(9)	Au(3)-N(3)	2.074(9)
Au(1)-S(1)	2.256(3)	Au(3)-S(3)	2.280(4)
Au(1)-Au(2)	3.2869(8)	S(3)-C(34)	1.708(16)
S(1)-C(14)	1.794(13)	S(3)-C(31)	1.814(13)
S(1)-C(11)	1.812(13)	S(31)-O(312)	1.419(8)
S(11)-O(111)	1.433(9)	S(31)-O(311)	1.447(8)
S(11)-O(112)	1.456(9)	S(31)-N(3)	1.632(10)
S(11)-N(1)	1.622(9)	S(31)-C(311)	1.740(11)
S(11)-C(111)	1.765(12)	S(32)-O(321)	1.434(8)
S(12)-O(121)	1.425(9)	S(32)-O(322)	1.441(9)
S(12)-O(122)	1.450(8)	S(32)-N(3)	1.616(10)
S(12)-N(1)	1.643(10)	S(32)-C(321)	1.752(12)
S(12)-C(121)	1.739(14)	Au(4)-N(4)	2.055(10)
Au(2)-N(2)	2.066(9)	Au(4)-S(4)	2.249(3)
Au(2)-S(2)	2.258(3)	S(4)-C(44)	1.799(14)
S(2)-C(21)	1.815(13)	S(4)-C(41)	1.839(16)
S(2)-C(24)	1.843(13)	S(41)-O(412)	1.434(10)
S(21)-O(211)	1.433(8)	S(41)-O(411)	1.444(8)
S(21)-O(212)	1.443(8)	S(41)-N(4)	1.626(11)
S(21)-N(2)	1.637(10)	S(41)-C(411)	1.766(14)
S(21)-C(211)	1.743(12)	S(42)-O(421)	1.422(9)
S(22)-O(221)	1.425(9)	S(42)-O(422)	1.424(9)
S(22)-O(222)	1.434(8)	S(42)-N(4)	1.649(11)
S(22)-N(2)	1.623(9)	S(42)-C(421)	1.758(14)
S(22)-C(221)	1.774(12)		
N(1)-Au(1)-S(1)	171.3(3)	N(3)-Au(3)-S(3)	175.9(3)
N(1)-Au(1)-Au(2)	97.6(3)	C(34)-S(3)-C(31)	93.4(6)
S(1)-Au(1)-Au(2)	90.83(9)	C(34)-S(3)-Au(3)	99.0(7)
C(14)-S(1)-C(11)	89.5(7)	C(31)-S(3)-Au(3)	105.9(5)
C(14)-S(1)-Au(1)	106.1(5)	S(22)-N(2)-Au(2)	119.7(5)
C(11)-S(1)-Au(1)	100.7(5)	S(21)-N(2)-Au(2)	118.5(5)
O(111)-S(11)-O(112)	118.6(5)	O(312)-S(31)-O(311)	117.6(5)
O(111)-S(11)-N(1)	109.0(5)	O(312)-S(31)-N(3)	106.4(5)
O(112)-S(11)-N(1)	105.6(5)	O(311)-S(31)-N(3)	108.8(5)
O(111)-S(11)-C(111)	108.8(6)	O(312)-S(31)-C(311)	109.2(6)
O(112)-S(11)-C(111)	107.4(6)	O(311)-S(31)-C(311)	107.2(6)
N(1)-S(11)-C(111)	106.9(6)	N(3)-S(31)-C(311)	107.2(6)

Fortsetzung Tab. 3.12

O(121)-S(12)-O(122)	117.2(6)	O(321)-S(32)-O(322)	118.9(6)
O(121)-S(12)-N(1)	107.4(5)	O(321)-S(32)-N(3)	109.8(5)
O(122)-S(12)-N(1)	109.5(5)	O(322)-S(32)-N(3)	105.8(5)
O(121)-S(12)-C(121)	109.2(7)	O(321)-S(32)-C(321)	107.4(5)
O(122)-S(12)-C(121)	107.2(6)	O(322)-S(32)-C(321)	108.9(6)
N(1)-S(12)-C(121)	105.8(6)	N(3)-S(32)-C(321)	105.2(6)
S(11)-N(1)-S(12)	121.0(6)	S(32)-N(3)-S(31)	121.7(6)
S(11)-N(1)-Au(1)	116.4(5)	S(32)-N(3)-Au(3)	118.3(5)
S(12)-N(1)-Au(1)	121.0(5)	S(31)-N(3)-Au(3)	119.9(5)
N(2)-Au(2)-S(2)	175.6(3)	N(4)-Au(4)-S(4)	174.2(3)
N(2)-Au(2)-Au(1)	100.0(2)	C(44)-S(4)-C(41)	93.8(7)
S(2)-Au(2)-Au(1)	83.39(9)	C(44)-S(4)-Au(4)	108.4(5)
C(21)-S(2)-C(24)	93.9(6)	C(41)-S(4)-Au(4)	103.4(5)
C(21)-S(2)-Au(2)	104.7(5)	O(412)-S(41)-O(411)	119.6(6)
C(24)-S(2)-Au(2)	107.6(4)	O(412)-S(41)-N(4)	105.9(6)
O(211)-S(21)-O(212)	117.4(5)	O(411)-S(41)-N(4)	109.3(5)
O(211)-S(21)-N(2)	108.3(5)	O(412)-S(41)-C(411)	107.5(8)
O(212)-S(21)-N(2)	105.4(5)	O(411)-S(41)-C(411)	107.0(6)
O(211)-S(21)-C(211)	108.9(6)	N(4)-S(41)-C(411)	106.9(6)
O(212)-S(21)-C(211)	109.6(5)	O(421)-S(42)-O(422)	118.7(6)
N(2)-S(21)-C(211)	106.8(6)	O(421)-S(42)-N(4)	107.0(5)
O(221)-S(22)-O(222)	118.7(6)	O(422)-S(42)-N(4)	109.8(6)
O(221)-S(22)-N(2)	105.4(5)	O(421)-S(42)-C(421)	107.2(6)
O(222)-S(22)-N(2)	111.3(5)	O(422)-S(42)-C(421)	107.4(7)
O(221)-S(22)-C(221)	107.8(7)	N(4)-S(42)-C(421)	106.1(6)
O(222)-S(22)-C(221)	107.1(6)	S(41)-N(4)-S(42)	121.0(6)
N(2)-S(22)-C(221)	105.6(6)	S(41)-N(4)-Au(4)	121.3(6)
S(22)-N(2)-S(21)	120.6(6)	S(42)-N(4)-Au(4)	116.1(6)

3.3.2 Komplexe mit Di(*p*-halogenbenzolsulfonyl)amid

Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido(tetrahydrothiophen)gold(I)

(Diethylethersolvat), 38

38 kristallisierte mit einem halben Molekül Diethylether in der asymmetrischen Einheit (s. Abb. 56). Das Sauerstoffatom des Lösungsmittelmoleküls liegt auf einer zweizähligen Achse.

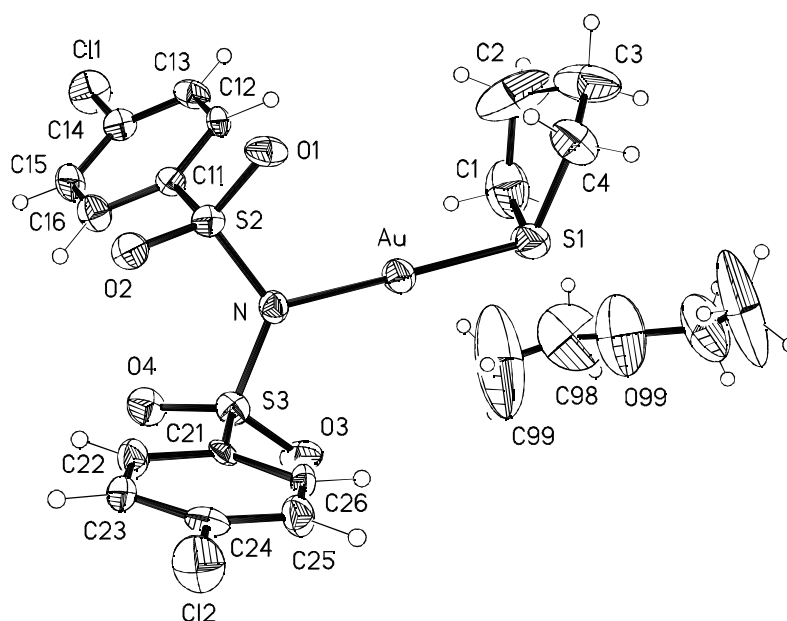


Abb. 56 Di(*p*-Chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I)-Diethylether (2/1), **38**, asymmetrische Einheit numeriert; Thermal ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Das Goldatom in **38** ist linear koordiniert (S1-Au-N 179.04(17)°). Die Gold-Schwefel- und die Gold-Stickstoff-Bindungslänge von 2.263(2) bzw. 2.056(5) Å entspricht jeweils den Au-S- und Au-N-Bindungslängen in **37** (2.249(3) bis 2.280(4) bzw. 2.055(10) bis 2.074(9) Å). Der tht-Ligand liegt in Halbsessel-Konformation vor, die mittlere Abweichung aus der Ebene beträgt 0.202 Å.

Die Bindungslängen und -winkel am Amid-Stickstoffs entsprechen denjenigen im Dimesylamid in **37**: S2-N 1.652(5), S3-N 1.639(6) Å, S2-N-S3 120.6(3)° [Winkelsumme am Stickstoff 359.5(9)°], vgl. **37**: S-N 1.616(10) bis 1.649(11) Å, S-N-S 120.6(6) bis 121.7(6)°. Die Sauerstoffatome O1 und O2 liegen vor der S-N-S-Bindungsebene, O3 und O4 dahinter. Das Amid zeigt eine leicht gestaffelte Konformation, mit folgenden Torsionswinkeln: O1-S2-N-S3 154.8(3), O2-S2-N-S3 25.4(5), O3-S3-N-S2 167.7(4), O4-S3-N-S2 38.2(5)°. Die Ebenen der Phenylringe schneiden sich unter einem Winkel von 40.8(2)°.

Die Konformation des Amids in **38** unterscheidet sich deutlich von der in den Silbersalzen anderer Di(organosulfonyl)amide [(RSO₂)₂N][−], mit R = Phenyl, 4-Tolyl^[117] oder *p*-Fluorphenyl^[118]. In diesen drei Verbindungen zeigt das Amid jeweils annähernd

Spiegelsymmetrie (C_s , „Haarnadelkonformation“), in **38** entspricht die Symmetrie, wie auch in **35**, eher der einer zweizähligen Achse (C_2).

Durch aurophile Wechselwirkungen bilden sich über eine zweizählige Achse Dimere mit einem Gold-Gold-Abstand von 3.3302(8) Å. Die S-Au-N-Bindungsachsen sind um 76.43(5)° gegeneinander verdreht.

Die Kristallpackung besteht aus versetzt übereinanderliegenden Schichten, in denen die Dimere durch Chlor-Chlor-Wechselwirkungen von 3.457(3) Å verbunden werden. Dieser Kontakt ist kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.5 Å)^[1]. Die hierbei beobachtete schwache Direktionalität wird auf die anisotrope Ladungsdichteverteilung beim Chloratom zurückgeführt.^[99]

Die Schichten werden in **38** durch C-H...O-Wasserstoffbrücken vernetzt, gegenläufige durch die Wasserstoffbrücken *a* und *b*, gleichlaufende durch die Wasserstoffbrücke *c* (s. Tab. 3.13, Abb. 57, 58). Bei der Wasserstoffbrücke *a* handelt es sich bei der Donorgruppe um eine Methylengruppe in β -Position im Tetrahydrothiophenring, in **37** waren hauptsächlich die Methylengruppen in α -Position an Wasserstoffbrücken beteiligt.

Tab. 3.13 Wasserstoffbrücken in **38** mit $H\cdots O < 2.7$ Å, nicht normalisiert

N ^o	Brücke	H...O [Å]	C...O [Å]	C-H...O [°]	N ₁
<i>a</i>	C3-H3A...O2 ⁱ	2.49	3.352(10)	145.5	R ₂ ² (16)
<i>b</i>	C12-H12...O1 ⁱ	2.64	3.530(8)	157.0	R ₂ ² (10)
<i>c</i>	C15-H15...O4 ⁱⁱ	2.55	3.231(8)	129.2	R ₂ ² (16)

Diese Wasserstoffbrücken sind in ihrer Länge vergleichbar zu Wasserstoffbrücken zwischen Acetonitril und R₂S=O-Gruppen, dort betragen die mittleren Abstände 2.57(3) (H...O, normalisiert) bzw. 3.36(4) Å (C...O).^[119]

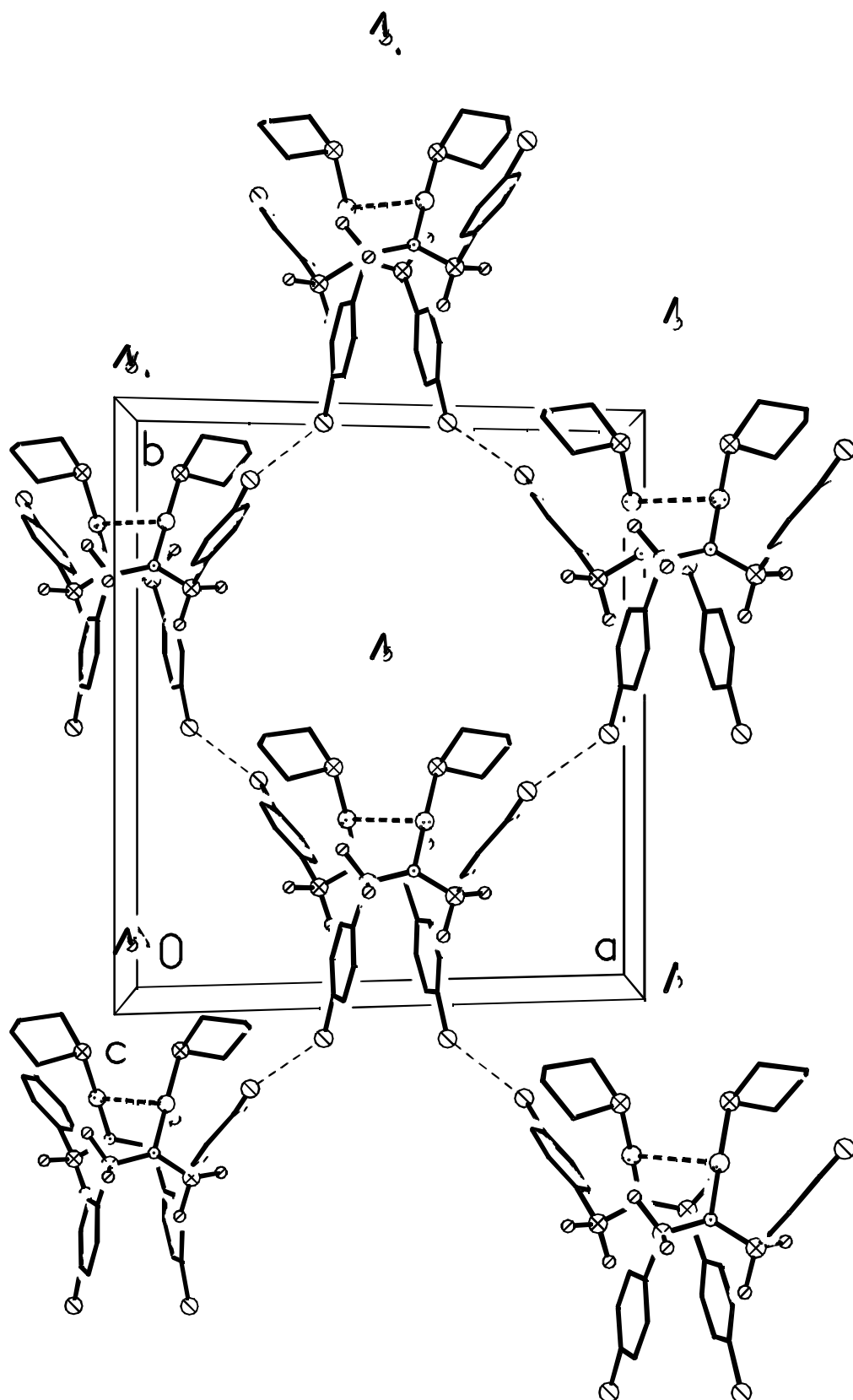


Abb. 57 Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I)-Diethylether (2/1), **38**, Schichtbildung entlang (0.5 y 1). Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Chlor-Chlor-Wechselwirkungen (dünn) und aurophile Wechselwirkungen dar (dick).

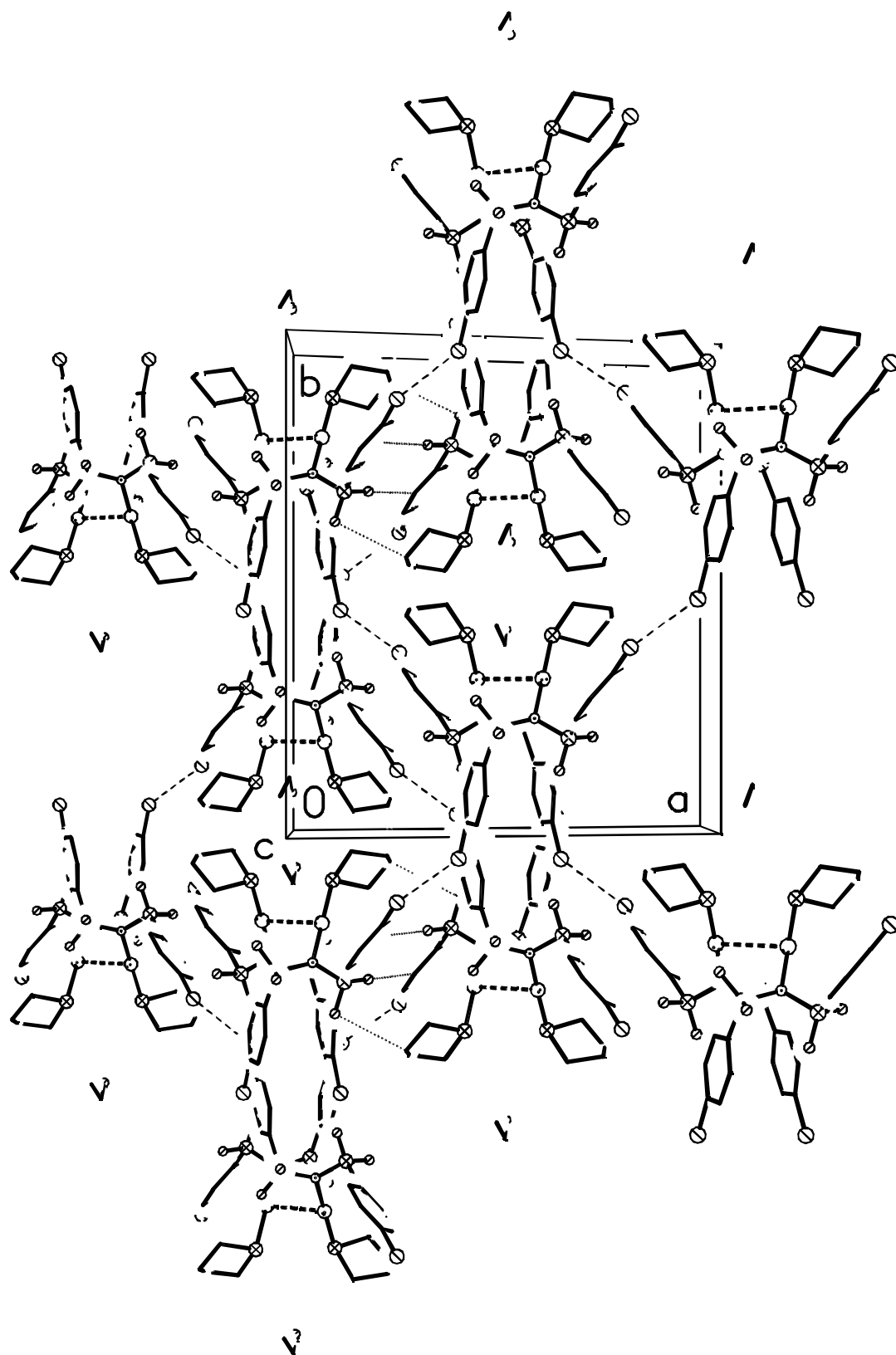


Abb. 58 Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I)-Diethylether (2/1), **38**. Zwei versetzt übereinander liegende Schichten, Blick auf die *xy*-Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Chlor-Chlor-Wechselwirkungen (dünn), aurophile Wechselwirkungen (dick) und die C-H...O-Wasserstoffbrücken *a* und *b* dar (gepunktet).

Tab. 3.14 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 38

Au-N	2.056(5)	S(2)-O(1)	1.434(5)
Au-S(1)	2.263(2)	S(2)-N	1.652(5)
Au-Au ⁱ	3.3302(8)	S(2)-C(11)	1.762(7)
Cl(1)-C(14)	1.742(7)	S(3)-O(4)	1.431(5)
Cl(2)-C(24)	1.741(7)	S(3)-O(3)	1.431(5)
S(1)-C(1)	1.817(10)	S(3)-N	1.639(6)
S(1)-C(4)	1.839(8)	S(3)-C(21)	1.767(6)
S(2)-O(2)	1.426(5)		
N-Au-S(1)	179.04(17)	N-S(2)-C(11)	106.4(3)
N-Au-Au ⁱ	104.47(15)	O(4)-S(3)-O(3)	119.2(3)
S(1)-Au-Au ⁱ	76.43(5)	O(4)-S(3)-N	111.0(3)
C(1)-S(1)-C(4)	94.5(4)	O(3)-S(3)-N	104.2(3)
C(1)-S(1)-Au	106.1(3)	O(4)-S(3)-C(21)	108.4(3)
C(4)-S(1)-Au	109.1(3)	O(3)-S(3)-C(21)	107.4(3)
O(2)-S(2)-O(1)	118.6(3)	N-S(3)-C(21)	105.8(3)
O(2)-S(2)-N	109.6(3)	S(3)-N-S(2)	120.6(3)
O(1)-S(2)-N	106.3(3)	S(3)-N-Au	122.9(3)
O(2)-S(2)-C(11)	108.7(3)	S(2)-N-Au	116.0(3)
O(1)-S(2)-C(11)	106.6(3)		

Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), **39, und Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) Dichlormethansolvat, **39a****

39 kristallisierte mit einem unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit, **39a** mit zwei unabhängigen Molekülen und zwei Molekülen Dichlormethan (s. Abb. 59). In beiden Strukturen sind die Goldatome linear koordiniert [**39**: N1-Au-S1 179.85(16), **39a**: N1-Au1-S1 179.4(5), N2-Au2-S2 178.7(5)°].

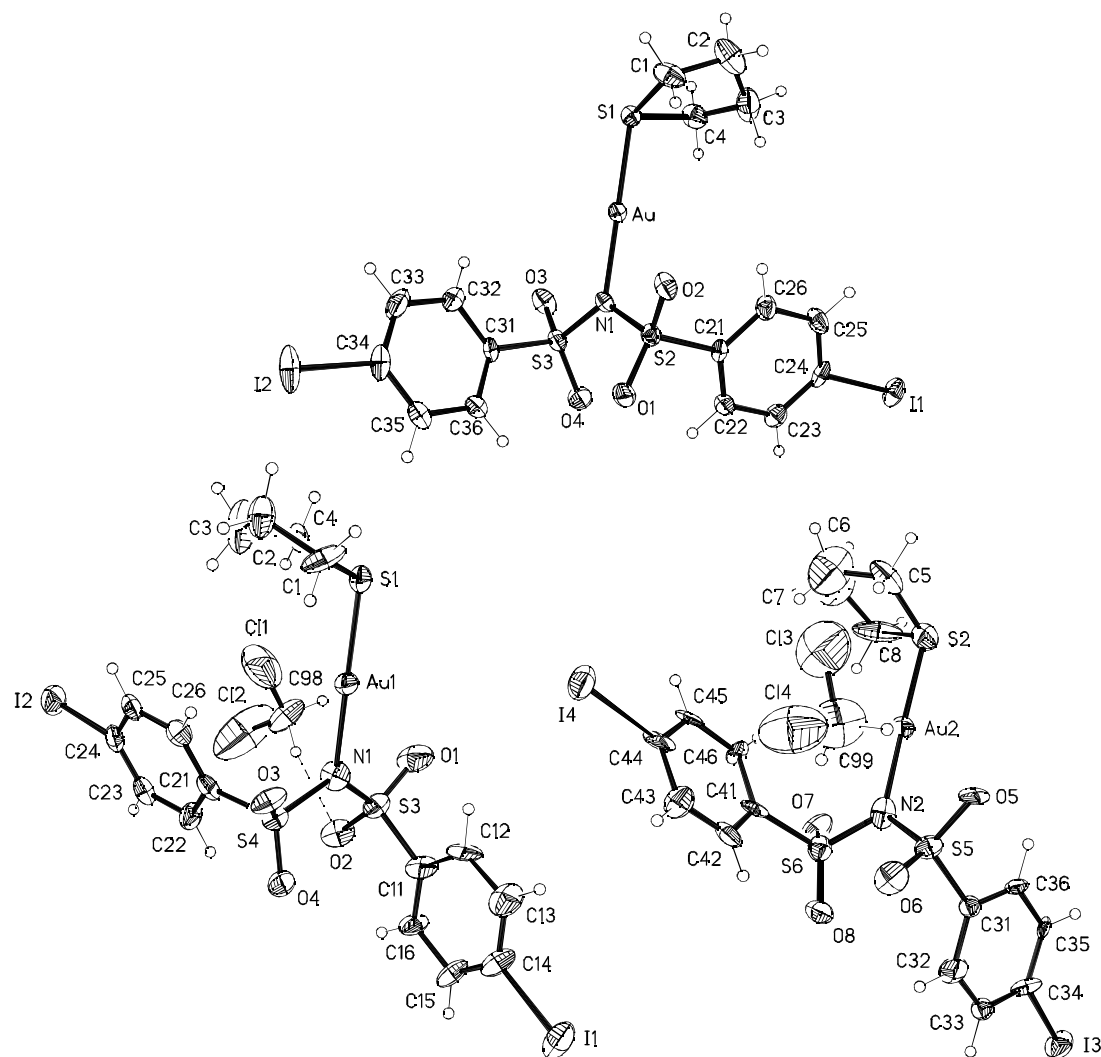


Abb. 59 Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I). Oben: **39**, asymmetrische Einheit
Unten: **39a** (Dichlormethansolvat), die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit mit jeweils einem Dichlormethanmolekül. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich, mit Numerierungsschema. Die unterbrochene Linie stellt eine Wasserstoffbrücke dar.

Die Gold-Schwefel- und Gold-Stickstoffbindungsängen von 2.2533(16) (Au-S1), 2.236(5) (Au1-S1), 2.265(6) (Au2-S2), 2.053(5) (Au-N1), 2.017(15) (Au1-N1) und 2.023(15) Å (Au2-N2) entsprechen denen in **38** (2.263(2) bzw. 2.056(5) Å). Die tht-Ringe zeigen in **39** verzerrte Halbsesselkonformation (mit S1 auf der gedachten C₂-Achse) und in **39a** Briefumschlagkonformation (mit C3 bzw. C6 als „Umschlagspitze“). Die mittlere Abweichung aus der besten Ebene durch die Ringatome beträgt 0.19 (Ring mit S1 in **39**) bzw. 0.13 (Ringe mit S1 und S2 in **39a**).

Die Bindungsängen und -winkel am Amid-Stickstoffs (s. Tab. 3.15) entsprechen denjenigen in **38** von 1.639(6) bis 1.652(5) Å (S-N) bzw. 120.6(3)° (S-N-S).

Tab. 3.15 Konformation der Amidgruppen in **39** und **39a**

	S-N-Bindungsänge [Å]		O-S-N-S-Torsionswinkel [°]	
39	S2-N1	1.639(5)	O1/O2-S2-N1-S3	−23.7(4) / −153.5(3)
39	S3-N1	1.645(5)	O3/O4-S3-N1-S2	−163.2(3) / 33.6(4)
39a	S3-N1	1.663(14)	O1/O2-S3-N1-S4	176(1) / 44(1)
39a	S4-N1	1.676(15)	O3/O4-S4-N1-S3	149(1) / 18(1)
39a	S5-N2	1.653(15)	O5/O6-S5-N2-S6	−170(1) / −42(1)
39a	S6-N2	1.661(16)	O7/O8-S6-N2-S5	−148(1) / −16(1)

Die Sauerstoffatome O1 und O2 liegen in **39** vor, O3 und O4 hinter der S-N-S-Bindungsebene. In **39a** liegen die Atome O1 [0.11(3)], O4 [−0.40(3)], O5 [−0.26(2)] und O8 [0.35(3) Å] annähernd in der S-N-S-Bindungsebene [Abweichung in Klammern], die anderen Sauerstoffatome jeweils davor bzw. dahinter. Die Amidgruppen zeigen gestaffelte Konformation und verzerrte C₂-Symmetrie (Torsionswinkel s. Tab. 3.15). In **39a** zeigen die Amidgruppen der beiden unabhängigen Moleküle entgegengesetzte Konformation.

Die Kristallpackung in **39** und **39a** wird bestimmt durch Au⋯I-Wechselwirkungen (s. Abb. 60). Durch das Fehlen klassischer Wasserstoffbrücken-Donoren haben Wasserstoffbrücken in diesen Strukturen, im Gegensatz zu **35**, nur untergeordnete Bedeutung. In **39** sind drei Au⋯I-Wechselwirkungskontakte vorhanden, die sich in ihrer Länge

deutlich unterscheiden. Durch den kürzesten Kontakt ($\text{Au}\cdots\text{I2}^{\text{i}}$ 3.5959(6) Å, Operator i $1-x, 1-y, -z$) bilden sich Dimer-Ringe. Durch den zweiten Kontakt ($\text{Au}\cdots\text{I1}^{\text{ii}}$ 4.0641(6) Å, Operator ii $2-x, -y, 1-z$) werden diese Ringe zu Ketten entlang der Raumdiagonalen verknüpft. Durch diese beiden Kontakte ist das Goldatom verzerrt quadratisch-planar koordiniert [$\text{S1-Au-I2}^{\text{i}}$ 77.21(4), $\text{S1-Au-I1}^{\text{ii}}$ 111.69(4), $\text{I2}^{\text{i}}\text{-Au-I1}^{\text{ii}}$ 162.19(1)°, mittlere Abweichung aus der Gold-Bindungsebene 0.248 Å]. Der dritte $\text{Au}\cdots\text{I}$ -Kontakt ist sehr lang ($\text{Au}\cdots\text{I2}^{\text{iii}}$ 4.3173(7) Å, Operator iii $1+x, y, z$). Dieser und der Iod-Iod-Kontakt ($\text{I1}\cdots\text{I2}^{\text{iv}}$ 4.1179(8) Å, Operator iv $1+x, y, 1+z$) können vermutlich auf Packungseffekte zurückgeführt werden, auch wenn ein stabilisierender Einfluß, zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken (s. Tab. 3.16), nicht ausgeschlossen werden kann.

In **39a** werden die beiden unabhängigen Moleküle durch $\text{Au}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen ($\text{Au1}\cdots\text{I3}$ 3.4710(18), $\text{Au2}\cdots\text{I1}^{\text{i}}$ 3.4060(19) Å, Operator i $1+x, y, z$) zu Ketten entlang (1 0 0) verknüpft (s. Abb. 60). Der Gold-Iod-Kontakt steht jeweils nahezu senkrecht auf der S-Au-N-Bindungsachse [$\text{S1-Au1}\cdots\text{I3}$ 83.56(14), $\text{S2-Au2}\cdots\text{I1}^{\text{i}}$ 85.08(17)°].

In **39a** sind nur die Dichlormethanmoleküle an schwachen $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken beteiligt, die kürzeste Brücke ist in Tab. 3.16 mit aufgeführt. Die kürzeste der übrigen $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Kontakte der Dichlormethanmoleküle in **39a** ist 2.79 Å lang.

Tab. 3.16 Wasserstoffbrücken in **39** und **39a**

	Brücke	$\text{H}\cdots\text{O}$ [Å]	$\text{C}\cdots\text{O}$ [Å]	$\text{C-H}\cdots\text{O}$ [°]	N_1
39	$\text{C1-H1A}\cdots\text{O4}^{\text{v}}$	2.45	3.309(8)	145.5	C(7)
39	$\text{C4-H4A}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$	2.53	3.182(7)	122.9	C(7)
39a	$\text{C98-H98A}\cdots\text{O2}$	2.42	3.39(3)	168.3	D

Operator iii $1+x, y, z$; v $1+x, 1+y, z$

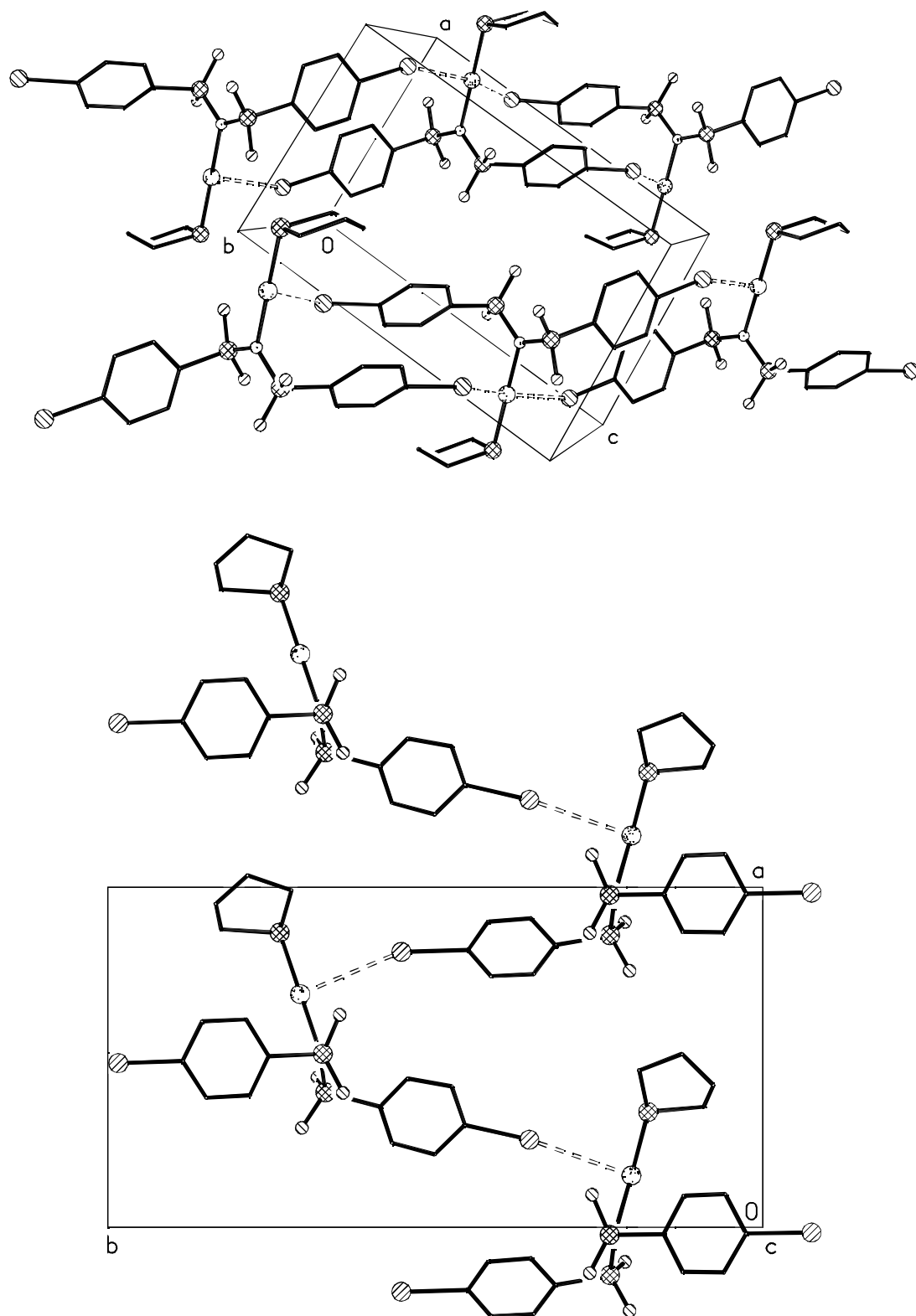


Abb. 60 Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I). Oben: **39**, Blick auf die *yz*-Ebene. Unten: **39a** (Dichlormethansolvat), Zick-Zack-Ketten parallel zu (1 0 0), Projektion auf die *xy*-Ebene. Unterbrochene Linien stellen stärkere (doppelt) und schwächere (einfach) Au...I-Wechselwirkungen dar. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome und Dichlormethanmoleküle (**39a**), Atomradien willkürlich.

Tab. 3.17 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 39

Au-N(1)	2.053(5)	S(3)-C(31)	1.768(6)
Au-S(1)	2.2533(16)	S(2)-O(2)	1.441(4)
I(1)-C(24)	2.103(6)	S(2)-N(1)	1.639(5)
I(2)-C(34)	2.098(7)	S(2)-C(21)	1.768(6)
S(1)-C(4)	1.817(7)	S(3)-O(3)	1.426(5)
S(1)-C(1)	1.844(7)	S(3)-O(4)	1.434(4)
S(2)-O(1)	1.434(4)	S(3)-N(1)	1.645(5)
N(1)-Au-S(1)	179.85(16)	O(3)-S(3)-O(4)	119.2(3)
C(4)-S(1)-C(1)	94.0(3)	O(3)-S(3)-N(1)	104.1(3)
C(4)-S(1)-Au	106.1(2)	O(4)-S(3)-N(1)	111.4(3)
C(1)-S(1)-Au	107.1(2)	O(3)-S(3)-C(31)	108.3(3)
O(1)-S(2)-O(2)	119.1(3)	O(4)-S(3)-C(31)	108.4(3)
O(1)-S(2)-N(1)	109.9(3)	N(1)-S(3)-C(31)	104.4(3)
O(2)-S(2)-N(1)	105.9(3)	S(2)-N(1)-S(3)	122.4(3)
O(1)-S(2)-C(21)	108.1(3)	S(2)-N(1)-Au	116.8(3)
O(2)-S(2)-C(21)	107.0(3)	S(3)-N(1)-Au	120.6(3)
N(1)-S(2)-C(21)	106.2(3)		

Tab. 3.18 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 39a

Au(1)-N(1)	2.017(15)	S(3)-N(1)	1.663(14)
Au(1)-S(1)	2.236(5)	S(3)-C(11)	1.78(2)
Au(1)-I(4)	3.4710(18)	S(4)-O(3)	1.424(12)
Au(2)-N(2)	2.023(15)	S(4)-O(4)	1.428(13)
Au(2)-S(2)	2.265(6)	S(4)-N(1)	1.676(15)
I(1)-C(44)	2.12(2)	S(4)-C(21)	1.78(2)
I(2)-C(14)	2.09(2)	S(5)-O(6)	1.404(12)
I(3)-C(24)	2.053(18)	S(5)-O(5)	1.455(12)
I(4)-C(34)	2.11(2)	S(5)-N(2)	1.653(15)
S(1)-C(1)	1.83(2)	S(5)-C(31)	1.744(18)
S(1)-C(4)	1.854(19)	S(6)-O(8)	1.400(12)
S(2)-C(5)	1.76(2)	S(6)-O(7)	1.441(14)
S(2)-C(8)	1.87(2)	S(6)-N(2)	1.661(16)
S(3)-O(1)	1.399(14)	S(6)-C(41)	1.81(2)
S(3)-O(2)	1.440(13)		
N(1)-Au(1)-S(1)	179.4(5)	O(6)-S(5)-C(31)	107.8(8)
N(1)-Au(1)-I(4)	95.8(5)	O(5)-S(5)-C(31)	109.4(8)
S(1)-Au(1)-I(4)	83.56(14)	N(2)-S(5)-C(31)	105.6(8)
N(2)-Au(2)-S(2)	178.7(5)	O(8)-S(6)-O(7)	120.7(8)
C(34)-I(4)-Au(1)	159.0(4)	O(8)-S(6)-N(2)	110.7(8)
C(1)-S(1)-C(4)	94.4(9)	O(7)-S(6)-N(2)	105.6(8)
C(1)-S(1)-Au(1)	108.0(8)	O(8)-S(6)-C(41)	109.9(8)
C(4)-S(1)-Au(1)	106.7(6)	O(7)-S(6)-C(41)	104.9(8)
C(5)-S(2)-C(8)	94.5(11)	N(2)-S(6)-C(41)	103.6(8)
C(5)-S(2)-Au(2)	108.1(8)	S(3)-N(1)-S(4)	119.4(9)
C(8)-S(2)-Au(2)	107.6(7)	S(3)-N(1)-Au(1)	120.3(8)
O(1)-S(3)-O(2)	120.6(9)	S(4)-N(1)-Au(1)	119.6(8)
O(1)-S(3)-N(1)	103.7(8)	S(5)-N(2)-S(6)	120.4(10)
O(2)-S(3)-N(1)	111.5(8)	S(5)-N(2)-Au(2)	121.6(9)
O(1)-S(3)-C(11)	108.8(9)	S(6)-N(2)-Au(2)	118.0(8)
O(2)-S(3)-C(11)	105.7(8)	N(1)-S(3)-C(11)	105.6(8)
O(4)-S(4)-C(21)	108.2(8)	O(3)-S(4)-O(4)	119.4(8)
N(1)-S(4)-C(21)	103.7(8)	O(3)-S(4)-N(1)	106.4(8)
O(6)-S(5)-O(5)	117.1(9)	O(4)-S(4)-N(1)	111.0(8)
O(6)-S(5)-N(2)	112.4(8)	O(3)-S(4)-C(21)	107.0(8)
O(5)-S(5)-N(2)	104.0(7)		

4. Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)-methan als Struktureinheit

4.1 Darstellung und Eigenschaften

4.1.1 Eigenschaften der dppm-Struktureinheit

Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und seine Mono- und Dichalkogenid-Derivate (mit O, S, Se) sind gut untersuchte Verbindungen.^[120] Die Strukturen der Verbindungen dppm^[121], dppmO₂^[122], dppmS₂^[123], dppmSe^[124] und dppmSe₂^[125] sowie der fluorierten Verbindung (Ph₂PS)₂CF₂ (dppfmS₂)^[126] sind bekannt. Der Einsatz von dppm zur Komplexierung von Münzmetallen ist weit verbreitet. Die Chalkogenidderivate werden ebenfalls zur Komplexierung eingesetzt, beispielhaft seien hier die Strukturen von μ -dppm(AuCl)₂^[127], dppm(O)Rh(CO)Cl^[128], (dppmO₂)₃Na^[129], dppm(S)HgI₂^[130], dppmS₂CuCl^[131] und dppm(Se)AuCl^[132] genannt.

Bei Verwendung von dppm als Liganden werden häufig achtgliedrige Ringe der Form [(dppm)₂M₂] erhalten. Insbesondere bei den Achtringstrukturen mit Kupfer oder Silber werden zusätzliche Kontakte des Metalls zum Gegenion beobachtet, z.B. in [Cu₂(μ -dppm)₂(O₂CPh)₂]^[133] oder in [Ag(OAc)(μ -dppm)]₂^[134], aber auch in [Au₂(μ -dppm)₂Cl₂]^[135].

Die Acidität der Methylenwasserstoffe des dppm-Liganden nimmt in den Chalkogenid-Derivaten und den Metallkomplexen zu, erkennbar an der Tieffeld-Verschiebung der ¹H-NMR-Signale und der Aufweitung des P-C-P-Winkels (s. Tab. 4.1). Durch Austausch des Chloroliganden an Gold gegen Pentafluorphenyl sollte sich durch den -I-Effekt der C₆F₅-Gruppe die Acidität des Methylprotons erhöhen lassen.

Deprotoniert besitzt der Ligand mit der Methanid-Gruppe einen weiteren Donor.^[136] Es ist daher zu erwarten, daß die Wasserstoffe der Methylengruppe in dppm-Liganden an Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Diese Annahme wurde durch eine Suche nach C-H...O- und C-H...Cl-Wasserstoffbrücken in der CCDC-Datenbank^[70] für Komplexe

mit der Struktureinheit P-CH₂-P bestätigt.^[137] Da in dppmSe die Acidität der Methylengruppe stärker ist, wurde dieser Ligand zur Darstellung neuer Komplexe verwendet, um die Auswirkungen von C-H...X-Kontakten auf die Packung zu studieren.

Tab. 4.1 Acidität der CH₂-Gruppe in dppm, dppmSe und dppmSe₂

Verbindung	δ [ppm] (¹ H)	Lösemittel	P-C-P [°]
dppm	2.78 (t)	CDCl ₃	106.2(3)
dppmSe	3.44 (dd)	CDCl ₃	110.6(2)
dppmSe ₂	4.28 (t)	CDCl ₃	117.9(6)

4.1.2 Darstellung und Eigenschaften der neuen Komplexe

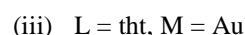
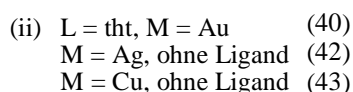
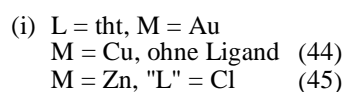
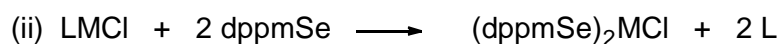
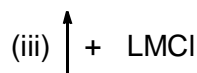
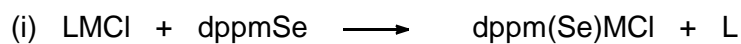


Abb. 61 Syntheschema für die Darstellung der Komplexe **40**, **42**, **43**, **44**, **45**

Mit dppmSe wurden Komplexe von Au⁺, Ag⁺, Cu⁺ und Zn²⁺, mit Chlorid als Gegenion, dargestellt. Die Ausbeuten lagen im Mittel bei 65 %. In allen Komplexen wurden fünfgliedrige Ringe der Art (M-P-C-P-Se-) erhalten. Mit Kupfer und Gold als Zentralatom wurden sowohl die Komplexe mit 1:1 als auch mit 2:1-Stöchiometrie realisiert (dppmSe:M), der Komplex dppm(Se)AuCl war aus der Literatur bekannt.^[132] Aus dem 2:1-Komplex **40** ließ sich durch Reaktion mit (tht)AuCl der 1:1-Komplex

dppm(Se)AuCl darstellen (Ausbeute 21 %). Von Silber wurde nur der Komplex mit 2:1-Stöchiometrie erhalten, mit Zink wiederum ließ sich nur der 1:1-Komplex darstellen (s. Abb. 61).

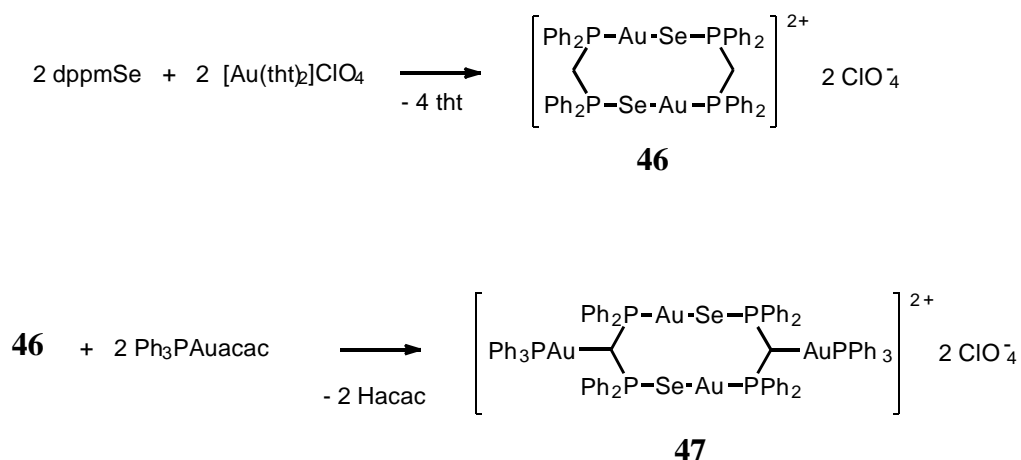
Die achtegliedrigen Ringe $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})_2]^{2+}$ ^[135] und $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppm}')_2]^{138} sowie der zehngliedrige Ring **46**, $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppmSe})_2]^{2+}$ ^[139], sind aus der Literatur bekannt (dppm' = Bis(diphenylphosphin)methanid). Daran anschließend sollte der zehngliedrige Ring $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppm'Se})_2]$ dargestellt werden, in dem mit der Methanidgruppe ein weiterer Donor zur Verfügung steht. Dazu wurde dppmSe mit $\text{Ph}_3\text{PAuacac}$ (acac = Acetylacetonat) umgesetzt. Im Gegensatz zu den Reaktionen von $\text{Ph}_3\text{PAuacac}$ mit dppm oder dppmS₂ konnte aus der Reaktion mit dppmSe kein Produkt mit deprotonierter Methylengruppe isoliert werden, stattdessen bildete sich das Abbauprodukt Ph_3PSe .$

Ph_3PSe wurde auch aus der Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PAuacac}$ mit dppmSe₂ erhalten, bei der analogen Umsetzung mit dppmS₂ waren die Komplexe $[\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{AuPPh}_3]$ bzw. $[\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$ erhalten worden.^[140] Daraufhin wurde dppmSe₂ mit Ph_3PAuCl umgesetzt, um den Einfluß der an Gold komplexierten Ph_3P -Gruppe zu untersuchen.

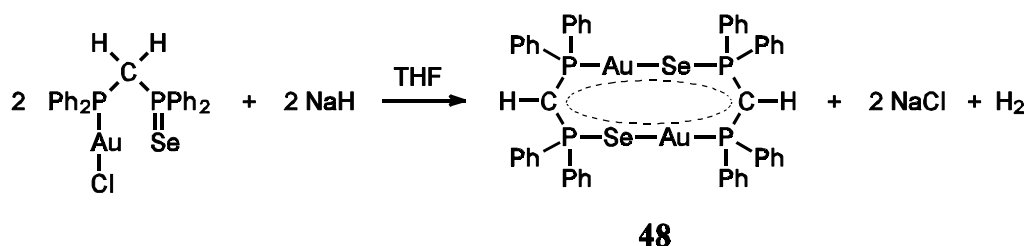
Wie erwartet^[141] wurde Ph_3PSe erhalten [s. Gl. (14)]:



Im Gegensatz dazu wurde bei der Umsetzung von **46** mit Ph_3Auacac kein Ph_3PSe erhalten, sondern der Methanidring **47**, $[\text{Au}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{CH}(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{Ph}_2\text{PSe})_2]^{2+}$ (s. Abb. 62).

Abb. 62 Syntheschema für die Darstellung der Komplexe **46** und **47**

Der gewünschte Methanidring **48**, $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppm}'\text{Se})_2]$, wurde schließlich aus der Umsetzung von dppmSeAuCl mit Natriumhydrid erhalten (s. Abb. 63):

Abb. 63 Syntheschema für die Darstellung des Komplexes **48**

Die Löslichkeit der Komplexe **47** und **48** war zu gering, um Lösungen ausreichender Konzentration für NMR-spektroskopische Untersuchungen zu erhalten.

4.1.3 Diskussion der NMR-Daten der Komplexe mit dppmSe-Ligand

Die Komplexe $[(\text{dppmSe})_2\text{Au}^+\text{Cl}^-]$, **40**, $\text{dppm}(\text{Se})\text{AuCl}^{[139]}$, $\text{dppmSeAuC}_6\text{F}_5$, **41**, $[(\text{dppmSe})_2\text{Ag}^+\text{Cl}^-]$, **42**, $[(\text{dppmSe})_2\text{Cu}^+\text{Cl}^-]$, **43**, und dppmSeZnCl_2 , **45**, sowie der zehngliedrige Ring $[(\text{dppmSeAu})_2]^+$, **46**^[139] unterscheiden sich deutlich in den aus Protonen- und Heterokern-NMR-Messungen erhaltenen Werten. In Tab. 4.2 werden die

aus den ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren erhaltenen Daten zusammengefaßt.

Tab. 4.2 NMR-spektroskopische Daten der Komplexe mit dppmSe als Liganden, Lösemittel: CDCl_3 , chem. Verschiebung in ppm, Kopplung in Hz

	$^1\text{H}^{\text{a}}$	$^{13}\text{C}^{\text{a}}$	^{31}P ($\text{P}^{\text{III}}/\text{P}^{\text{V}}$)	$^2\text{J}_{\text{PP}}^{\text{b}}$	^{77}Se	$^1\text{J}_{\text{PSe}}^{\text{b}}$
dppmSe ^[142]	3.49	34.98	-27.67/30.42	85	-289.3 ^c	732
40	4.53	36.4	28.20/37.05	20	-285.09	678
dppm(Se)AuCl ^[139]	3.9	32.5 ^d	18.98/28.65	21		727
41	3.96		27.25/28.54	28		742
42	4.05	34.23	-4.72/40.00	80	-338.75	658
43	3.99	35.58	-5.00/42.71	88	-295.80	645
45	3.64	29.76	-21.43/36.76	57	-277.02	624
46 ^[139]	4.50		26.1/27.2 ^e			536

^aSignal der CH_2 -Gruppe; ^bdas Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde nicht bestimmt; ^cLösemittel $\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{D}_6$ ^[143]; ^d[132]; ^eLösemittel CD_2Cl_2 .

In allen Metallkomplexen ist das Signal der Methylengruppe im ^1H -NMR-Spektrum zu tiefem Feld verschoben. Dies entspricht einer größeren Acidität der Protonen im Vergleich zu dppmSe.

An den $^1\text{J}_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstanten ist abzulesen, wie stark das Metallatom an das Selenatom durch die Komplexbildung gebunden wird. Bei den Komplexen dppmSeAuCl und dppmSeAuC₆F₅ entspricht die Kopplungskonstante der im freien dppmSe (d.h. einer P=Se-Doppelbindung), das Metallatom wird also erwartungsgemäß über den Phosphor komplexiert. Bei den Komplexen **40**, **42**, **43**, **45** und **46** wird die zusätzliche Bindung unter Einbeziehung des Selenatoms immer stärker, wodurch die $^1\text{J}_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante kleiner wird.

Die Komplexbildung des Phosphor(III)atoms macht sich in der Verschiebung des ^{31}P -Signals zu tiefem Feld bemerkbar. Im Vergleich der chemischen Verschiebungen hat die Komplexbildung von Gold(I) die größte Verschiebung des P^{III} -Signals zur Folge, die

Komplexierung von Zink(II) die kleinste. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Bindungslängen in den Komplexen **40**, **42** und **45**. Die M-P-Bindung ist im Zinkkomplex am größten, die M-Se-Bindung im Goldkomplex **40** (s. Tab. 4.3). Die Bindungslängen im Silberkomplex **42** liegen jeweils dazwischen. Aus der Verschiebung des P^{III} -Signals und der Größe der $^1J_{PSe}$ -Kopplungskonstante kann also gefolgert werden, daß im Komplex **40** die Au-P-Bindung stärker ist als die Au-Se-Bindung, im Zinkkomplex **45** verhält es sich genau umgekehrt.

Bemerkenswert ist die kleine $^2J_{PP}$ -Kopplung in den Gold-Komplexen. Ähnliche $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten findet man in dppmOS, dppmOSe und dppmSe₂ (15.6, 18.0 bzw. 15.8 Hz)^[120]. Ausgehend von der $^2J_{PP}$ -Kopplung und der großen Tieffeld-Verschiebung des „ P^{III} “-Signals liegt die Vermutung nah, daß in den Goldkomplexen der Phosphor(III) oxidiert wurde. Dies stünde in Einklang mit der Elektronegativität der Metallzentren. Die Elektronegativität von Kupfer, Silber und Zink ist kleiner als die von Phosphor (1.8, 1.4, 1.7 bzw. 2.1 eV)^[144], die (relativistisch korrigierte) Elektronegativität von Gold^[39] ist mit 2.4 eV größer als die von Phosphor.

Im Fall von **40** muß davon ausgegangen werden, daß das Gold in Lösung tetraedrisch koordiniert vorliegt, da bei der ^{31}P -NMR-Untersuchung das Spektrum eines A_2X_2 -Spinsystems erhalten wurde. Dies ist nicht der Fall bei den hier vorgestellten Silber-, Kupfer- und Zinkkomplexen.

4.2 Fünfgliedrige Ringe

4.2.1 Komplexe der Form $[(dppmSe)_2M^+Cl^-]$, mit $M = Au, Ag$

Es wurden insgesamt vier Strukturen von Komplexen der Form $[(dppmSe)_2M^+Cl^-]$ bestimmt, die sich jeweils im Metallatom M (Au bzw. Ag) und im eingeschlossenen Lösemittel (Ethanol bzw. Dichlormethan oder Chloroform) unterscheiden. Im einzelnen handelt es sich dabei um $[(dppmSe)_2Au^+Cl^-] \cdot CHCl_3$, **40a**, $[(dppmSe)_2Ag^+Cl^-] \cdot CH_2Cl_2$, **42a**, $[(dppmSe)_2Au^+Cl^-] \cdot C_2H_5OH$, **40b** und $[(dppmSe)_2Ag^+Cl^-] \cdot C_2H_5OH$, **42b**

(s. Abb. 64). Von der analogen Kupferverbindung **43** konnten keine Einkristalle erhalten werden. **42a** und **42b** sind isostrukturell, **40b** zeigt eine dazu äquivalente Packung.

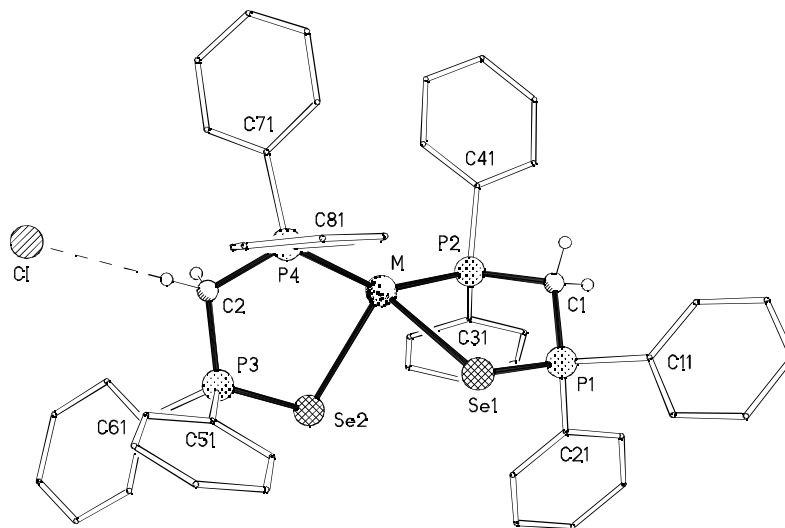


Abb. 64 Bis(diphenylphosphinodiphenylphosphine)selenidmetall(I)-chlorid. M = Au, Ag (**40**, **42**). Die Abbildung wurde mit den Daten von **40b** erstellt. Der Übersichtlichkeit halber ohne Phenyl-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

In diesen Komplexen ist die ungewöhnliche Koordination des Zentralatoms am auffälligsten. In den Strukturen von **40** und **42** ist das Zentralatom jeweils stark verzerrt tetraedrisch koordiniert und weicht damit deutlich von der für Au(I) bzw. Ag(I) erwarteten linearen Geometrie ab. Für tetraedrische Au(I)-Chelatkomplexe mit fünf- bis sechsgliedrigen Ringen konnte eine hohe thermodynamische und kinetische Stabilität nachgewiesen werden, Chelatkomplexe mit vier- oder siebengliedrigen Ringen, z.B. „(dppm)₂Au⁺“, konnten dagegen nicht isoliert werden.^[145]

Der größte Winkel am Zentralatom ist jeweils der P-M-P-Winkel: 142.98(7) (**40a**), 148.17(8) (**40b**), 133.25(8) (**42a**) und 133.50(6)° (**42b**). Die Koordination der beiden Liganden am Zentralatom ist nahezu rechtwinklig, mit „Biß“-Winkeln (P2-M-Se1 und P4-M-Se2) im Bereich von 89.64(7) bis 92.69(5)°, nur der P2-Au-Se1-Winkel in **40a** weicht mit 83.46(5)° stärker von 90° ab.

Der P-M-Se-Winkel im [Mo(CO)₂(dppmSe)₂Cl]⁺-Kation^[146] ist mit 79.0(2) bzw. 77.6(2) deutlich kleiner als in den Komplexen **40** und **42**. In den Platinkomplexen *cis*- bzw. *trans*-[(dppaSe)₂Pt]Cl₂^[147] (dppa = Ph₂PNHPPH₂) liegt der „Biß“-Winkel des Liganden

dagegen auch bei 90° [$90.4(1)$ bzw. $90.3(1)^\circ$], in diesem Fall wahrscheinlich begünstigt durch die bevorzugte planare Geometrie des Pt^{2+} -Ions.

Der Se-M-Se-Winkel ist in den Goldkomplexen nahezu rechtwinklig ($93.80(3)^\circ$ in **40a**, $88.91(3)^\circ$ in **40b**), in den Silberkomplexen entspricht dieser Winkel eher einem Tetraederwinkel ($104.89(4)$ in **42a**, $103.80(3)$ in **42b**).

Die unterschiedlichen Winkel am Gold- bzw. Silber-Zentralatom lassen sich mit den jeweiligen M-P- bzw. M-Se-Bindungslängen in Zusammenhang bringen: Der P-M-P-Winkel ist größer bei kürzerer M-P-Bindung und der „Biß“-Winkel ist größer bei kürzerer M-Se-Bindung. Die Au-Se1-Bindung in **40a** ist, entsprechend dem oben genannten abweichenden „Biß“-Winkel, mit $3.0571(10)$ Å die längste M-Se-Bindung in den vier Strukturen (s. Tab. 4.3).

Tab. 4.3 M-Se-Bindungen in den Komplexen **40** (M = Au) und **42** (M = Ag)

Bindung	40a	40b	42a	42b
M-Se1 [Å]	3.0571(10)	2.9459(12)	2.7086(12)	2.7179(10)
M-Se2 [Å]	2.7535(9)	2.7891(12)	2.7749(13)	2.7643(10)

Die lange Au-Se1-Bindung in **40a** steht in Zusammenhang mit der kurzen P1-Se1-Bindung von $2.114(2)$ Å. Diese Bindung hat demnach einen größeren Doppelbindungscharakter als die übrigen P-Se-Bindungen in den Komplexen **40a**, **40b**, **42a** und **42b** ($2.125(3)$ bis $2.146(3)$ Å, vgl. P-Se in dppmSe $2.103(1)$ Å). In Lösung ist der Doppelbindungscharakter der P-Se-Bindung in den Komplexen **40** und **42** von gleicher Größe, aber deutlich kleiner im Vergleich zu dppmSeAuCl, erkennbar an der $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante von 678, 659 bzw. 738 Hz (s. S. 119).

Die M-P-Bindungen sind in den Goldkomplexen deutlich kürzer als in den Silberkomplexen: M-P2/M-P4 $2.298(2)/2.329(2)$ bzw. $2.306(3)/2.319(3)$ (**40a** bzw. **40b**), $2.439(2)/2.453(3)$ bzw. $2.440(2)/2.454(2)$ (**42a** bzw. **42b**). Die im Vergleich zu den Silberkomplexen kürzeren Gold-Phosphor-Bindungen spiegeln den kleineren kovalenten Radius von Gold(I) im Vergleich zu Silber(I) wider. Entsprechende Ergebnisse wurden

in den Kationen der Strukturen von $(\text{Ph}_2\text{MeP})_2\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$; Anion = ClO_4 , PF_6 , Ag-P 2.4206(9), Au-P 2.316(4) Å)^[148], $[\text{M}(\text{AsPh}_3)_4]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$, Ag-As 2.651, Au-As 2.577 Å, gemittelt)^[149] und im Anion der Strukturen von $\text{PPN}[\text{M}\{\text{PPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$; Ag-P 2.386(1), Au-P 2.319(2) Å)^[150] gefunden. Die Verlängerung der Au-P-Bindung im Vergleich zu $\text{dppm}(\text{Se})\text{AuCl}$ (2.224(3) Å)^[132] bzw. der Ag-P-Bindungen im Vergleich zu $[\text{Ph}_3\text{PAgCl}]_4$ (2.376(3), 2.389(3) Å)^[151] ist auf den sterischen Anspruch der Liganden durch die vierfache Koordination am Metallatom zurückzuführen. Eine deutlich größere Au-P-Bindungslänge von 2.384(2) bis 2.422(2) Å findet sich im ebenfalls verzerrt tetraedisch koordinierten Chelatkomplex $[(\text{dppe})_2\text{Au}^+\text{Cl}^-]$ ^[152] ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$). Eine Verlängerung der Au-P-Bindung bei Vergrößerung der Koordinationszahl findet man auch bei folgenden Komplexen:

Tab. 4.4 Verlängerung der Au-P-Bindung bei größerer Koordinationszahl

Verbindung	Au-P-Bindungslänge [Å]
Ph_3PAuCl ^[153]	2.235
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AuCl}$ ^[154]	2.323(4), 2.339(4)
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{AuCl}$ ^[155]	2.395(2) bis 2.431(2)
$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}]\text{BPh}_4$ ^[156] · Ph_3P	2.392(4) bis 2.408(4) ²⁴
$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Au}]\text{BPh}_4$ ^[156]	2.504(2) bis 2.561(2) ²⁵
$(\text{Ph}_2\text{MeP})_4\text{AuPF}_6$ ^[157]	2.449(1)

24 Das Gold liegt zweifach koordiniert vor und zeigt einen zusätzlichen, langen Kontakt zur vierten Ph_3P -Gruppe.

25 Das Goldatom liegt ungeordnet auf zwei Positionen mit tetraedrischer bzw. trigonaler Koordination vor (Verhältnis 7:1). Angegeben sind die Bindungslängen der Unordnungskomponente mit vierfach koordiniertem Gold.

Die P-C-P-Winkel in **40** und **42** liegen zwischen $111.0(4)$ und $114.5(4)^\circ$ und sind damit etwas größer als der P-C-P-Winkel in dppmSe [$110.6(2)^\circ$]^[124], bleiben aber kleiner als der P-C-P-Winkel in dppm(Se)AuCl [$117.0(5)^\circ$]^[132]. Diese Winkel stehen in Einklang mit der Tieffeld-Verschiebung des ^1H -NMR-Signals der Methylengruppen ($\delta = 4.52$ ppm in **40**, 4.05 ppm in **42**) im Vergleich zu dppmSe ($\delta = 3.44$ ppm).

Die M-P-C-P-Se-Fünfringe zeigen angenähert Halbsessel [**40a** (C1), **42a**, **42b**] oder Briefumschlag-Konformation [**40a** (C2), **40b**].²⁶ Die mittlere Abweichung der Atome aus der Ebene des Fünfringes liegt zwischen 0.214 und 0.275 Å, der mittlere Winkel zwischen diesen Ebenen beträgt 77.2° .

Die Moleküle in **40** und **42** bilden durch $\text{C-H}\cdots\text{Cl}^-$ -Wasserstoffbrücken Ketten (s. Tab. 4.5, Abb. 66, 65). Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß durch eine größere Acidität der Methylenprotonen C-H-Wasserstoffbrücken begünstigt werden. Die Ketten verlaufen in **42b** entlang $(0\ 1\ 0)$, sonst entlang $(0\ 0\ 1)$. Diese Ketten sind am Chlorid-Ion mehr oder weniger stark gewinkelt: $\text{H}\cdots\text{Cl}\cdots\text{H}$ 112.5 (**40a**), 160.1 (**40b**), 163.5 (**42a**), 159.4° (**42b**). Einige der co-kristallisierten Lösemittelmoleküle sind ebenfalls an Wasserstoffbrücken zum Chloridion beteiligt (s. Tab. 4.5).

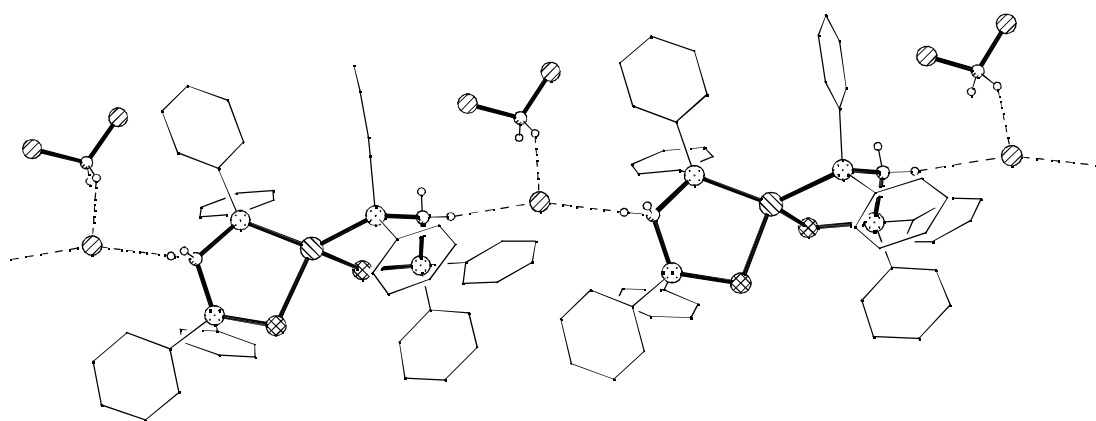


Abb. 65 Bis(diphenylphospin(diphenylphosphinselenid)methan)silber(I)-Dichlormethan $(1/3)$, **42a**. Die Packung in **40b** und **42b** (Ethanol solvate) ist zu **42a** äquivalent. Der Übersichtlichkeit halber ohne Phenylwasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

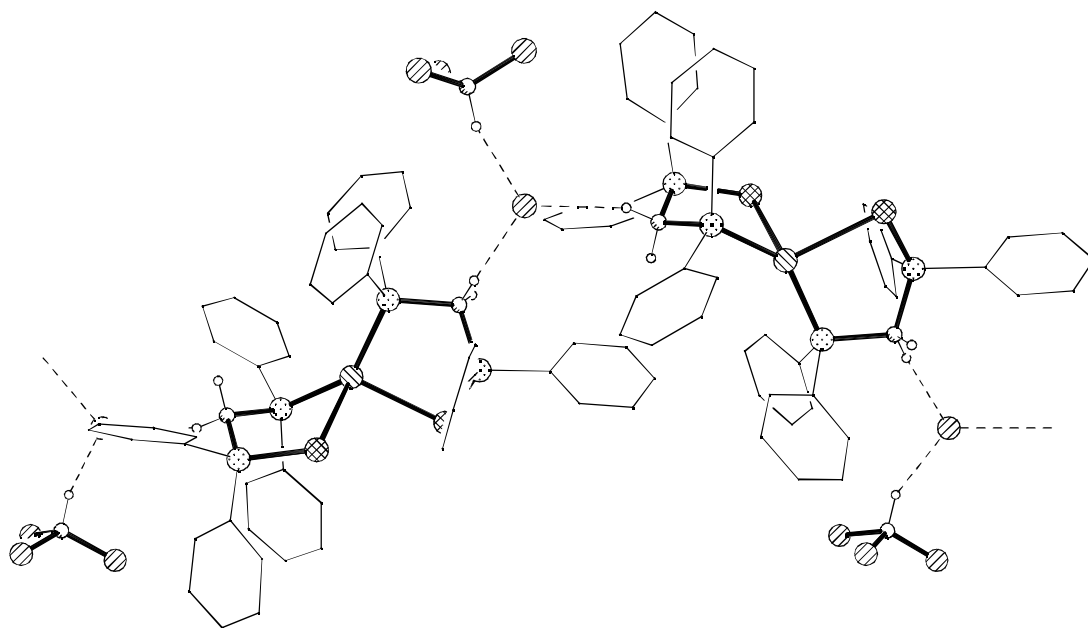


Abb. 66 Bis(diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan)gold(I)-Chloroform (1/2), **40a**. Bildung von gewinkelten Ketten durch C-H \cdots Cl $^-$ -Wasserstoffbrücken. Der Übersichtlichkeit halber ohne Phenyl-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Tab. 4.5 Wasserstoffbrücken in **40a**, **40b**, **42a** und **42b**

	Brücke	H \cdots Cl $^-$ [Å]	C \cdots Cl $^-$ [Å]	C-H \cdots Cl $^-$ [°]	N _i
40a	C1-H1B \cdots Cl $^-$ ⁱ	2.64	3.576(7)	157.0	D
40a	C2-H2B \cdots Cl $^-$	2.57	3.535(7)	165.9	D
40a	C99-H99 \cdots Cl $^-$	2.70	3.554(12)	143.9	D
40b	C1-H1A \cdots Cl $^-$ ⁱⁱ	2.61	3.567(10)	162.7	D
40b	C1-H2B \cdots Cl $^-$	2.68	3.616(9)	157.0	D
40b	O-H \cdots Cl $^-$		3.042(10)		D
42a	C1-H1B \cdots Cl $^-$ ⁱⁱ	2.61	3.556(9)	160.4	D
42a	C2-H2B \cdots Cl $^-$	2.87	3.839(9)	167.6	D
42a	C99-H99B \cdots Cl $^-$	2.58	3.467(14)	148.9	D
42b	C1-H1A \cdots Cl $^-$ ⁱⁱⁱ	2.75	3.405(7)	162.6	D
42b	C2-H2A \cdots Cl $^-$	2.82	3.779(6)	164.3	D

Operatoren: i 1-x, y-0.5, 1.5-z, ii x, y-1, z, iii x, 1+y, z

Tab. 4.6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 40a

Au-P(2)	2.298(2)	P(2)-C(31)	1.820(7)
Au-P(4)	2.3286(19)	P(2)-C(1)	1.827(7)
Au-Se(2)	2.7535(9)	P(3)-C(2)	1.806(7)
Au-Se(1)	3.0571(10)	P(3)-C(61)	1.815(7)
P(1)-C(21)	1.65(3)	P(3)-C(51)	1.823(7)
P(1)-C(1)	1.810(7)	P(3)-Se(2)	2.139(2)
P(1)-C(11)	1.829(8)	P(4)-C(71)	1.810(7)
P(1)-C(21')	1.95(3)	P(4)-C(81)	1.833(7)
P(1)-Se(1)	2.114(2)	P(4)-C(2)	1.840(7)
P(2)-C(41)	1.818(7)		
P(2)-Au-P(4)	141.98(7)	C(2)-P(3)-Se(2)	111.5(2)
P(2)-Au-Se(2)	121.10(5)	C(61)-P(3)-Se(2)	114.1(2)
P(4)-Au-Se(2)	92.65(5)	C(51)-P(3)-Se(2)	111.1(2)
P(2)-Au-Se(1)	83.46(5)	C(71)-P(4)-C(81)	105.0(3)
P(4)-Au-Se(1)	113.48(5)	C(71)-P(4)-C(2)	107.3(3)
Se(2)-Au-Se(1)	93.80(3)	C(81)-P(4)-C(2)	102.9(3)
C21a-P(1)-C(1)	109.9(13)	C(71)-P(4)-Au	115.8(2)
C21a-P(1)-C(11)	107.9(15)	C(81)-P(4)-Au	114.4(2)
C(1)-P(1)-C(11)	103.8(3)	C(2)-P(4)-Au	110.5(2)
C(1)-P(1)-C21'b	106.9(10)	P(1)-Se(1)-Au	95.04(6)
C(11)-P(1)-C21'b	105.0(12)	P(3)-Se(2)-Au	89.94(6)
C21a-P(1)-Se(1)	109.7(13)	P(1)-C(1)-P(2)	114.5(4)
C(1)-P(1)-Se(1)	112.0(3)	P(3)-C(2)-P(4)	111.0(4)
C(11)-P(1)-Se(1)	113.3(2)	C(31)-P(2)-Au	111.5(2)
C21'b-P(1)-Se(1)	114.9(9)	C(1)-P(2)-Au	109.0(2)
C(41)-P(2)-C(31)	105.4(3)	C(2)-P(3)-C(61)	107.1(3)
C(41)-P(2)-C(1)	104.2(3)	C(2)-P(3)-C(51)	107.1(3)
C(31)-P(2)-C(1)	104.6(3)	C(61)-P(3)-C(51)	105.4(3)
C(41)-P(2)-Au	120.7(2)		

Tab. 4.7 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 40b

Au-P(2)	2.306(3)	P(2)-C(31)	1.811(9)
Au-P(4)	2.319(3)	P(2)-C(41)	1.832(11)
Au-Se(2)	2.7891(12)	P(2)-C(1)	1.846(9)
Au-Se(1)	2.9459(12)	P(3)-C(51)	1.784(11)
Se(1)-P(1)	2.125(3)	P(3)-C(61)	1.797(11)
Se(2)-P(3)	2.128(3)	P(3)-C(2)	1.811(11)
P(1)-C(11)	1.796(10)	P(4)-C(2)	1.811(9)
P(1)-C(21)	1.823(10)	P(4)-C(81)	1.816(10)
P(1)-C(1)	1.828(11)	P(4)-C(71)	1.827(11)
P(2)-Au-P(4)	148.17(8)	C(31)-P(2)-Au	117.1(3)
P(2)-Au-Se(2)	114.33(7)	C(41)-P(2)-Au	113.9(3)
P(4)-Au-Se(2)	91.61(7)	C(1)-P(2)-Au	111.0(3)
P(2)-Au-Se(1)	89.64(7)	C(51)-P(3)-C(61)	104.9(5)
P(4)-Au-Se(1)	109.93(7)	C(51)-P(3)-C(2)	105.5(5)
Se(2)-Au-Se(1)	88.91(3)	C(61)-P(3)-C(2)	108.8(5)
P(1)-Se(1)-Au	93.31(8)	C(51)-P(3)-Se(2)	115.7(3)
P(3)-Se(2)-Au	94.56(8)	C(61)-P(3)-Se(2)	110.0(3)
C(11)-P(1)-C(21)	105.4(4)	C(2)-P(3)-Se(2)	111.5(3)
C(11)-P(1)-C(1)	103.9(4)	C(2)-P(4)-C(81)	110.8(4)
C(21)-P(1)-C(1)	107.5(4)	C(2)-P(4)-C(71)	103.5(4)
C(11)-P(1)-Se(1)	112.8(3)	C(81)-P(4)-C(71)	103.1(5)
C(21)-P(1)-Se(1)	113.8(3)	C(2)-P(4)-Au	108.7(3)
C(1)-P(1)-Se(1)	112.6(3)	C(81)-P(4)-Au	114.2(3)
C(31)-P(2)-C(41)	105.7(4)	C(71)-P(4)-Au	116.0(3)
C(31)-P(2)-C(1)	107.8(4)	P(1)-C(1)-P(2)	113.0(5)
C(41)-P(2)-C(1)	99.7(4)	P(3)-C(2)-P(4)	113.7(5)

Tab. 4.8 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 42a

Ag-P(4)	2.439(2)	P(2)-C(41)	1.817(9)
Ag-P(2)	2.4537(3)	P(2)-C(31)	1.826(9)
Ag-Se(1)	2.7086(12)	P(2)-C(1)	1.867(8)
Ag-Se(2)	2.7749(13)	P(3)-C(61)	1.810(9)
Se(1)-P(1)	2.146(3)	P(3)-C(51)	1.810(9)
Se(2)-P(3)	2.133(3)	P(3)-C(2)	1.812(8)
P(1)-C(11)	1.814(9)	P(4)-C(71)	1.810(9)
P(1)-C(1)	1.815(8)	P(4)-C(81)	1.827(8)
P(1)-C(21)	1.817(10)	P(4)-C(2)	1.858(8)
P(4)-Ag-P(2)	133.25(8)	C(41)-P(2)-Ag	113.8(3)
P(4)-Ag-Se(1)	120.93(6)	C(31)-P(2)-Ag	121.6(3)
P(2)-Ag-Se(1)	92.49(6)	C(1)-P(2)-Ag	109.0(3)
P(4)-Ag-Se(2)	91.40(6)	C(61)-P(3)-C(51)	107.6(4)
P(2)-Ag-Se(2)	111.92(7)	C(61)-P(3)-C(2)	104.2(4)
Se(1)-Ag-Se(2)	104.89(4)	C(51)-P(3)-C(2)	106.8(4)
P(1)-Se(1)-Ag	94.64(7)	C(61)-P(3)-Se(2)	113.9(3)
P(3)-Se(2)-Ag	91.99(7)	C(51)-P(3)-Se(2)	111.7(3)
C(11)-P(1)-C(1)	106.9(4)	C(2)-P(3)-Se(2)	112.1(3)
C(11)-P(1)-C(21)	105.7(4)	C(71)-P(4)-C(81)	105.1(4)
C(1)-P(1)-C(21)	106.6(4)	C(71)-P(4)-C(2)	104.7(4)
C(11)-P(1)-Se(1)	110.2(3)	C(81)-P(4)-C(2)	102.0(4)
C(1)-P(1)-Se(1)	113.9(3)	C(71)-P(4)-Ag	120.0(3)
C(21)-P(1)-Se(1)	113.1(3)	C(81)-P(4)-Ag	114.3(3)
C(41)-P(2)-C(31)	102.5(4)	C(2)-P(4)-Ag	108.9(3)
C(41)-P(2)-C(1)	107.5(4)	P(1)-C(1)-P(2)	112.5(5)
C(31)-P(2)-C(1)	101.0(4)	P(3)-C(2)-P(4)	111.1(4)

Tab. 4.9 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 42b

Ag-P(4)	2.440(2)	P(2)-C(41)	1.812(7)
Ag-P(2)	2.454(2)	P(2)-C(31)	1.828(7)
Ag-Se(1)	2.7179(10)	P(2)-C(1)	1.842(6)
Ag-Se(2)	2.7643(10)	P(3)-C(51)	1.786(7)
Se(1)-P(1)	2.138(2)	P(3)-C(61)	1.811(7)
Se(2)-P(3)	2.134(2)	P(3)-C(2)	1.816(6)
P(1)-C(21)	1.796(7)	P(4)-C(81)	1.824(7)
P(1)-C(11)	1.803(7)	P(4)-C(71)	1.828(6)
P(1)-C(1)	1.806(6)	P(4)-C(2)	1.830(6)
P(4)-Ag-P(2)	133.50(6)	C(41)-P(2)-Ag	115.8(2)
P(4)-Ag-Se(1)	119.72(5)	C(31)-P(2)-Ag	120.4(2)
P(2)-Ag-Se(1)	92.69(5)	C(1)-P(2)-Ag	107.9(2)
P(4)-Ag-Se(2)	91.64(5)	C(51)-P(3)-C(61)	106.0(3)
P(2)-Ag-Se(2)	113.35(5)	C(51)-P(3)-C(2)	105.1(3)
Se(1)-Ag-Se(2)	103.80(3)	C(61)-P(3)-C(2)	108.6(3)
P(1)-Se(1)-Ag	94.52(6)	C(51)-P(3)-Se(2)	114.1(3)
P(3)-Se(2)-Ag	92.28(6)	C(61)-P(3)-Se(2)	110.7(2)
C(21)-P(1)-C(11)	105.2(3)	C(2)-P(3)-Se(2)	112.1(2)
C(21)-P(1)-C(1)	107.1(3)	C(81)-P(4)-C(71)	104.0(3)
C(11)-P(1)-C(1)	105.9(3)	C(81)-P(4)-C(2)	104.4(3)
C(21)-P(1)-Se(1)	110.9(2)	C(71)-P(4)-C(2)	102.4(3)
C(11)-P(1)-Se(1)	113.6(2)	C(81)-P(4)-Ag	119.9(2)
C(1)-P(1)-Se(1)	113.6(2)	C(71)-P(4)-Ag	115.5(2)
C(41)-P(2)-C(31)	102.3(3)	C(2)-P(4)-Ag	108.8(2)
C(41)-P(2)-C(1)	107.4(3)	P(1)-C(1)-P(2)	114.3(3)
C(31)-P(2)-C(1)	101.6(3)	P(3)-C(2)-P(4)	112.2(3)

4.2.2 Dichloro(diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan)-zink(II)-Dichlormethan (1/1), **45**

45 kristallisierte mit einem über ein Inversionszentrum auf zwei Lagen ungeordnetem Dichlormethanmolekül in der asymmetrischen Einheit (Cl2 liegt auf einem Inversionszentrum). Das Zinkatom ist, wie es für Zn^{2+} zu erwarten war, tetraedrisch koordiniert (s. Abb. 67). Eine leichte Verzerrung der Tetraedergeometrie wird durch den Chelatliganden dppmSe hervorgerufen: P2-Zn-Se 94.82(6), Cl1-Zn-Cl2 108.85(10)°, die übrigen Winkel liegen zwischen 112.04(8) und 114.40(8)°.

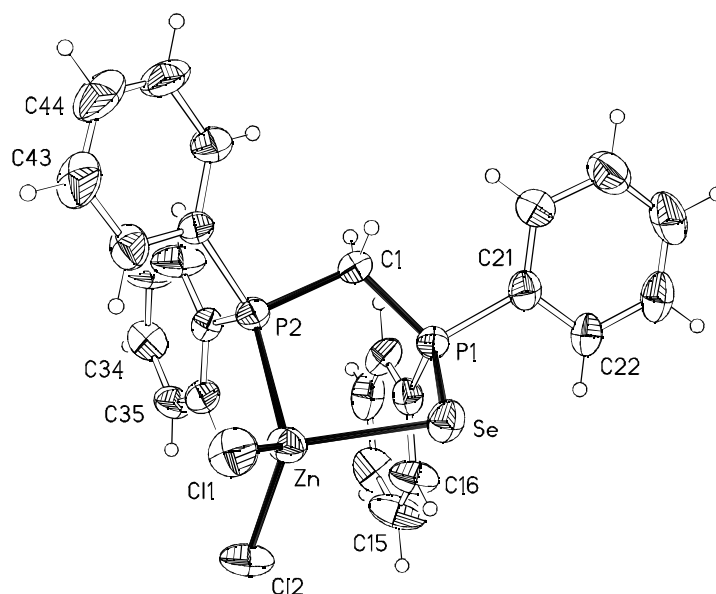


Abb. 67 Dichloro(diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan)zink(II), **45**. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich

Die Zink-Chlor-Bindungslängen (Zn-Cl1 2.225(2), Zn-Cl2 2.233(2) Å) entsprechen denen in $[(\text{atsc})\text{ZnCl}_2]$ (atsc = $\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NHN}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, Acetonthiosemicarbazon)^[158] von 2.203(2) und 2.252(2) Å. Die Zink-Phosphor-Bindung ist mit 2.502(2) Å deutlich länger als die M-P-Bindung in **40** (2.298(2) bis 2.329(2), M = Au) und **42** (2.439(2) bis 2.454(2), M = Ag). Die Zink-Selen-Bindung ist mit 2.5151(13) Å deutlich kürzer als in den Komplexen **40** und **42** (2.7535(9) bis 3.0571(10) bzw. 2.7086(12) bis 2.7749(13) Å). Dies ist auf den kleineren Ionenradius von Zn^{2+} im Vergleich zu Au^+ und Ag^+ zurückzuführen, da die Phosphor-Selen-Bindung in **45** mit 2.152(2) der

P-Se-Bindung in **40** und **42** entspricht (2.125(3) bis 2.146(3) Å). Entsprechende Zink-Selen- und Phosphor-Selen-Bindungslängen wurden auch im Komplex $[\text{Zn}\{\text{Bu}^t\text{P}(\text{Se})\text{NPr}^i\}_2]^{[159]}$ gefunden.

Der P-C-P-Winkel in **45** ist mit $112.0(2)^\circ$ nur wenig größer als in dppmSe [$110.6(2)^\circ$]. Die Methylenwasserstoffe in **45** sind, entsprechend der geringeren Acidität im Vergleich zu den in 4.2.1 diskutierten Komplexen, nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt (s. Abb. 68).

Der Zn-Se-P-C-P-Fünfring zeigt Briefumschlagkonformation, mit P1 als „Umschlagspitze“, die mittlere Abweichung aus der Ringebene beträgt 0.28 Å.

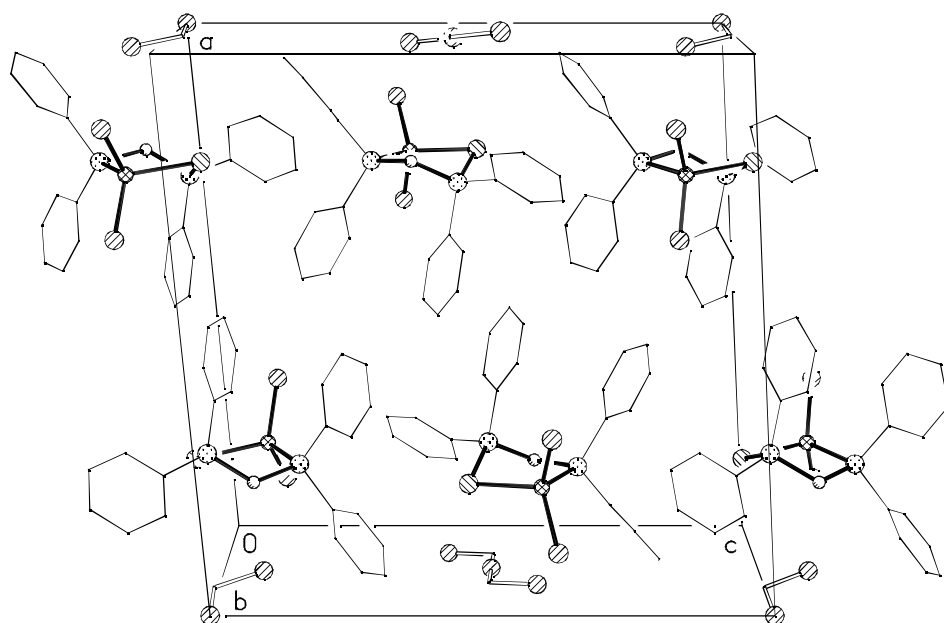


Abb. 68 Dichloro(diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan)zink(II)-Dichlormethan (1/1), **45**, Blick auf die xy -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich.

Tab. 4.10 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 45

Zn-Cl(1)	2.225(2)	P(1)-C(21)	1.794(8)
Zn-Cl(2)	2.233(2)	P(1)-Se	2.152(2)
Zn-P(2)	2.502(2)	P(2)-C(31)	1.815(8)
Zn-Se	2.515(1)	P(2)-C(41)	1.820(8)
P(1)-C(1)	1.790(7)	P(2)-C(1)	1.865(8)
P(1)-C(11)	1.792(8)		
Cl(1)-Zn-Cl(2)	108.85(10)	C(31)-P(2)-C(41)	105.9(3)
Cl(1)-Zn-P(2)	114.40(8)	C(31)-P(2)-C(1)	105.1(4)
Cl(2)-Zn-P(2)	113.29(8)	C(41)-P(2)-C(1)	102.6(3)
Cl(1)-Zn-Se	112.04(8)	C(31)-P(2)-Zn	119.1(2)
Cl(2)-Zn-Se	113.01(8)	C(41)-P(2)-Zn	118.3(3)
P(2)-Zn-Se	94.82(6)	C(1)-P(2)-Zn	103.9(3)
C(1)-P(1)-C(11)	107.9(4)	P(1)-Se-Zn	93.56(7)
C(1)-P(1)-C(21)	107.3(4)	P(1)-C(1)-P(2)	112.0(4)
C(11)-P(1)-C(21)	106.5(3)	C(11)-P(1)-Se	113.7(3)
C(1)-P(1)-Se	110.0(3)	C(21)-P(1)-Se	111.1(3)

4.3 n-Gliedrige Ringe mit $n \geq 8$

4.3.1 Zehngliedrige Ringe mit Gold

Von den neu dargestellten Komplexen mit Gold im zehngliedrigen Ring konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

4.3.2 Achtgliedrige Ringe mit Silber

Zur Darstellung des zu **46** analogen Silberkomplexes wurde dppmSe mit AgClO_4 umgesetzt. Während der Reaktion schied sich Selen ab, als Produkt wurde der selenfreie achtgliedrige Ring **49**, $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dppm})_2]^{2+}$, erhalten (s. Abb. 69).

49 besitzt kristallographische Inversionssymmetrie und liegt in Pseudo-Sessel-Konformation vor. Die Kohlenstoffatome der Methylenbrücken liegen 0.736(4) Å ober-

bzw. unterhalb der Ebene durch die vier Phosphoratome.

Diese Konformation wird häufig (aber nicht ausschließlich) in achtgliedrigen Ringen mit Gold oder Silber beobachtet. Beispielhaft seien hier die Komplexe $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2](\text{NO}_3)_2$ ^[160], $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2](\text{BF}_4)_2$ ^[161], $[\text{Ag}_2(\text{dppm})_2](\text{NO}_3)_2$ ^[162], sowie die oben erwähnten Komplexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ ^[133], $[\text{Ag}(\text{OAc})(\mu\text{-dppm})]_2$ ^[134] und $[\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2]$ ^[135] genannt. Eine Ausnahme bildet eine zweite Form des Komplexes $[\text{Ag}_2(\text{dppm})_2](\text{NO}_3)_2$ ^[163], die in einer pseudo-Boot-Konformation vorliegt. Diese Konformation wird in Ringen mit Kupfer häufiger beobachtet, z.B. in $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\text{O}_2\text{CPh}) \cdot (\mu\text{-O}_2\text{CPh})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[133] oder in $[\text{Cu}_2(\mu\text{-dppm})_2(\mu\text{-mpyO})]\text{BF}_4$, (mpyO = 6-Methylpyridin-2-olat)^[164].

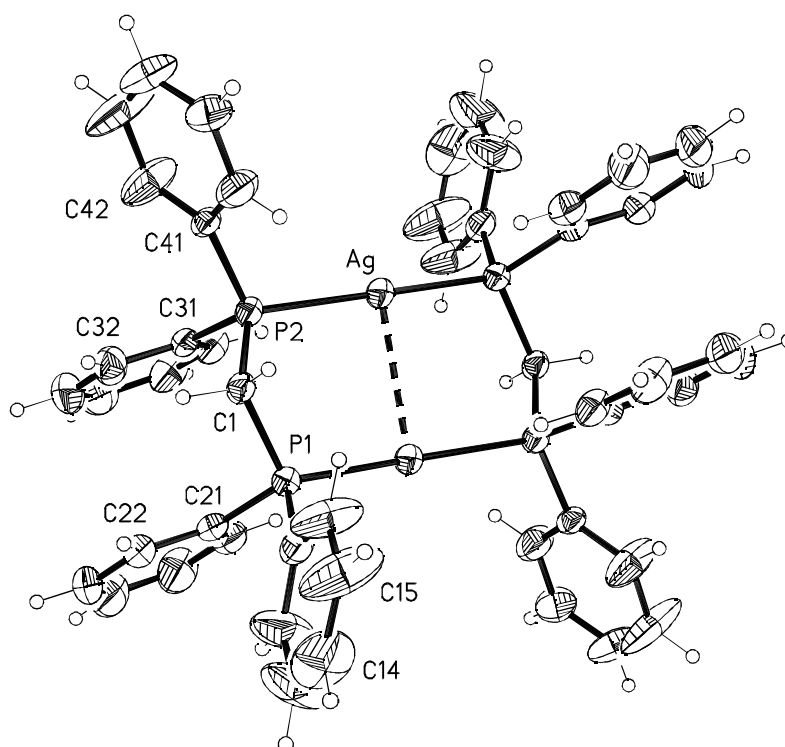


Abb. 69 Bis[μ -bis(diphenylphosphin)methan-*P,P'*]disilber(I)-diperchlorat-Dichlormethan (1/1), **49**. Der Übersichtlichkeit halber ohne Anionen und Dichlormethanmoleküle. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Wechselwirkungen dar.

Der intramolekulare $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Abstand in **49** beträgt 2.9532(7) Å und ist damit deutlich kürzer als in den anderen Ringen mit Silber (vgl. 3.194(2) Å in $[\text{Ag}(\text{OAc})(\text{dppm})]_2$ ^[134], 3.109(1) Å bzw. 3.085(1) Å in $[\text{Ag}(\text{dppm})(\text{NO}_3)]_2$ ^{[162], [163]}),

entspricht aber dem Wechselwirkungskontakt von 2.953(1) Å im Ylid-Komplex $[\text{Ag}_2\{\mu\text{-}\{\{\text{CH}(\text{COOEt})\}_2\text{PPh}_2\}\}_2]^{[165]}$. Diese $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte werden, wie erwartet, durch die Koordinationszahl des Silbers beeinflusst: Während in den Strukturen mit größeren $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen jeweils ein Anion an ein Silberatom koordiniert ist ($\text{Ag}\cdots\text{O}$ 2.416(5) - 2.689(6) Å), zeigt das Perchloratanion in **49** zwei deutlich längere $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Kontakte (2.959(3) Å zu O1 und 3.514(2) Å to O1ⁱ, Operator 1-x, 1-y, 1-z). Die effektive Koordinationszahl des Silbers in **49** ist daher zwei, mit linearer Koordination des Silbers [$\text{P}\cdots\text{Ag}\cdots\text{P}$ 170.72(4)°]. In der Ylid-Struktur sind keine Kontakte zu Atomen außerhalb des Ringes vorhanden.^[165]

Die P-Ag-Bindungslänge in **49** von 2.4017(11) bzw. 2.4060(11) Å ist etwas kürzer als in den oben erwähnten Strukturen (2.417(2) bis 2.473(3) Å). Dieses kann wieder auf das Fehlen weiterer Liganden am Silber zurückgeführt werden.

Das Silberatom in **49** ist an einem schwachen Kontakt zu einem Chloratom des Lösemittelmoleküls beteiligt ($\text{Ag}\cdots\text{Cl1}$ 3.551(2) Å).

Die Packung wird durch relativ lange C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken zwischen den Methylenbrücken des Ringes und den Sauerstoffatomen des Perchloratanions unterstützt. Eines der Wasserstoffatome ist an einer Dreizentren-Brücke beteiligt (s. Tab. 4.11, Abb. 70).

Tab. 4.11 C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken in **49**, nicht normalisiert

Brücke	H \cdots O [Å]	C \cdots O [Å]	C-H \cdots O [°]	N ₁
C1-H1B \cdots O1 ⁱ	2.58	3.243(5)	124.4	D ₂ ² (9)
C1-H1A \cdots O4 ⁱⁱ	2.73	3.661(6)	156.6	D ₂ ² (9)
C1-H1B \cdots O2 ⁱ	2.94	3.914(6)	168.3	D ₂ ² (9)

Operator i 1-x, 1-y, 1-z, ii 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z

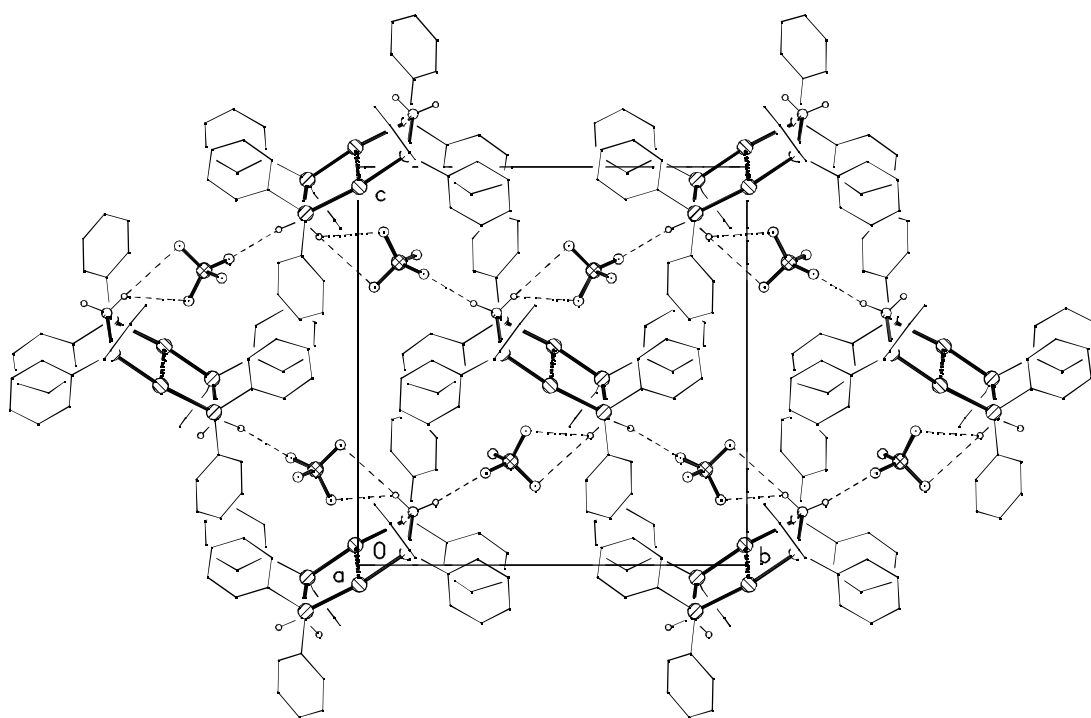


Abb. 70 Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan-*P:P'*]disilber(I)-diperchlorat-Dichlormethan (1/1), **49**. Projektion auf die *yz*-Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne Phenylwasserstoffatome und Dichlormethanmoleküle, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Ag \cdots Ag-Wechselwirkungen (dick) und C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken dar (dünn).

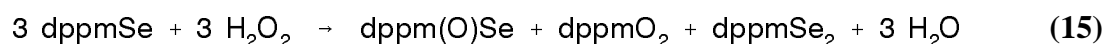
Tab. 4.12 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **49**

Ag-P(1) ⁱ	2.4017(11)	P(1)-C(1)	1.840(4)
Ag-P(2)	2.4060(11)	P(2)-C(31)	1.813(4)
Ag-Ag ⁱ	2.9532(7)	P(2)-C(41)	1.819(4)
P(1)-C(21)	1.816(4)	P(2)-C(1)	1.835(4)
P(1)-C(11)	1.819(4)		
P(1) ⁱ -Ag-P(2)	170.72(4)	C(1)-P(1)-Ag ⁱ	112.34(13)
P(1) ⁱ -Ag-Ag ⁱ	92.62(3)	C(31)-P(2)-C(41)	106.69(18)
P(2)-Ag-Ag ⁱ	88.81(3)	C(31)-P(2)-C(1)	105.32(18)
C(21)-P(1)-C(11)	105.39(19)	C(41)-P(2)-C(1)	105.03(17)
C(21)-P(1)-C(1)	106.19(18)	C(31)-P(2)-Ag	114.98(13)
C(11)-P(1)-C(1)	105.20(18)	C(41)-P(2)-Ag	112.33(13)
C(21)-P(1)-Ag ⁱ	115.55(14)	C(1)-P(2)-Ag	111.75(13)
C(11)-P(1)-Ag ⁱ	111.39(13)	P(2)-C(1)-P(1)	111.5(2)

Operator i 1-x, 1-y, 1-z

4.4 Eine neue Modifikation von dppmSe_2

Kristalle von dppmSe_2 wurden beim Versuch der Darstellung von dppm(O)Se erhalten [s. Gl. (15)]:



Die neue Modifikation von Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid, **50**, kristallisierte in der Raumgruppe C2/c. Das Kohlenstoffatom der Methylengruppe liegt darin auf einer zweizähligen Achse. Die schon bekannte Modifikation von dppmSe_2 ^[125] kristallisierte in der Raumgruppe P2₁/c ohne innere Symmetrie und ist isostrukturell zu der Struktur von dppmS_2 ^[123].

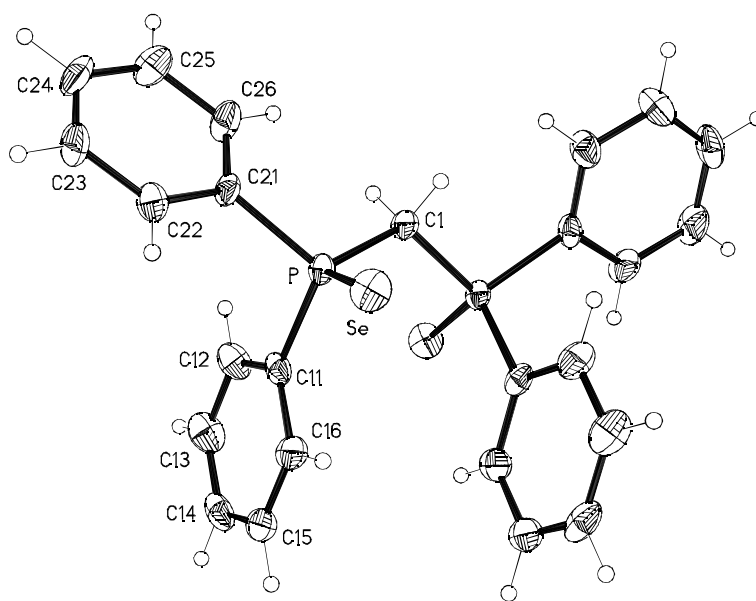


Abb. 71 Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid, **50**, asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

50 zeigt im Vergleich zu der früher bestimmten Modifikation von dppmSe_2 nur geringe Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln: Die P-CH₂-Bindungslänge in **50** weicht kaum von der in der früher gemessenen Modifikation (1.828(3), vgl. 1.853(11), 1.833(10) Å) ab, der P···P Abstand ist etwas länger (3.183(2), vgl. 3.1567(4) Å). Die P-Se-Bindungslängen dagegen sind von vergleichbarer Größe (2.1029(12), vgl. 2.103(3), 2.097(4) Å).

Der P-C-P-Bindungswinkel von $121.1(3)^\circ$ in **50** ist im Vergleich zu dppm [$106.2(3)^\circ$] deutlich aufgeweitet. P-C-P-Bindungswinkel entsprechender Größe findet man in allen dppmE₂-Strukturen [mit E = O, S, Se; dppmO₂^[122] $119.5(4)^\circ$ und $121.3(4)^\circ$ in zwei unabhängigen Molekülen, dppmS₂^[123] $118.4(2)^\circ$, P₂/c Modifikation von dppmSe₂^[125] $117.9(6)^\circ$, dppfmS₂^[126] $116.89(13)^\circ$].

Das Phosphoratom in **50** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Bindungswinkel liegen im Bereich von $104.2(2)$ bis $113.06(6)^\circ$. Einen entsprechenden Winkelbereich findet man in den Strukturen der anderen dppm-Derivate (102.5 bis 115.9°). Erwartungsgemäß sind die C-P-C-Winkel die kleineren Winkel am Phosphor, die größeren Winkel sind die C-P-Se-Winkel. Diese Winkelzuordnung findet man in allen P=E-Struktureinheiten.

Die Konformationen der dppmX₂-Verbindungen weichen deutlich voneinander ab. Der E-P⋯P-E-Torsionswinkel in **50** beträgt $148.12(7)^\circ$, in der früher gemessenen Modifikation $95.4(1)^\circ$, in dppmS₂ $95.64(5)^\circ$, in dppfmS₂ $90.76(5)^\circ$ und in dppmO₂ 169.7 bzw. 177.9° . Auch die Orientierung der Phenylringe unterscheidet sich in den dppmX₂-Strukturen, für **50** liegen die Se-P-C-C-Torsionswinkel bei $168.2(3)$ (Se-P-C11-C12), $-12.2(4)$ (Se-P-C11-C16), $-49.2(4)$ (Se-P-C21-C22) und $130.4(4)^\circ$ (Se-P-C21-C26).

Tab. 4.13 Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **50**

Se-P	2.1029(12)	P-C(1)	1.828(3)
P-C(11)	1.817(4)	P-C(21)	1.829(4)
C(11)-P-C(1)	108.65(18)	C(1)-P-Se	113.06(6)
C(11)-P-C(21)	104.18(19)	C(21)-P-Se	112.27(14)
C(1)-P-C(21)	105.4(2)	P-C(1)-P ⁱ	121.1(3)
C(11)-P-Se	112.70(15)		

Operator i 1-x, y, 0.5-z

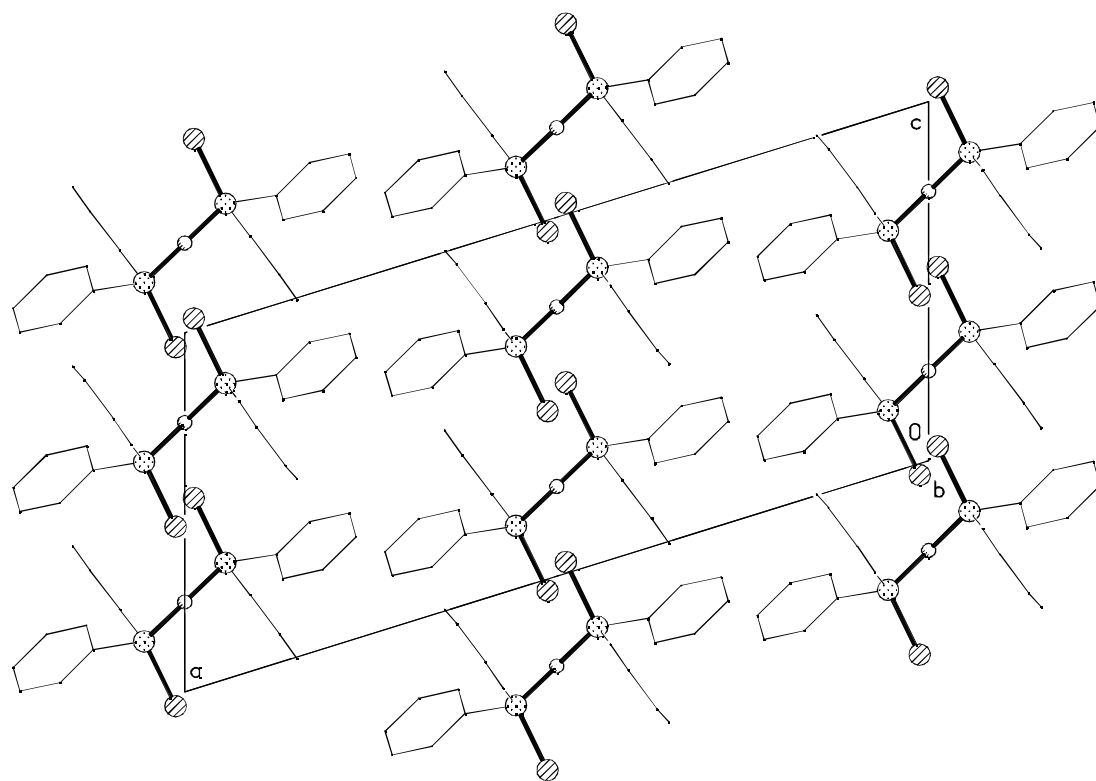


Abb. 72 Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid, **50**. Projektion auf die xz -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich.

5. Sonstige Strukturen

5.1 Liganden

5.1.1 Cyclohexylaminhemihydrochlorid

Unter einem „hemi“-Salz einer Base B mit einer Säure HX versteht man im allgemeinen eine ionische Verbindung, die der Zusammensetzung $2B \cdot HX$ entspricht. Cyclohexylaminhemihydrochlorid, **51**, ist ein Beispiel eines solchen „hemi“-Salzes, mit $B =$ Cyclohexylamin und $HX = HCl$.

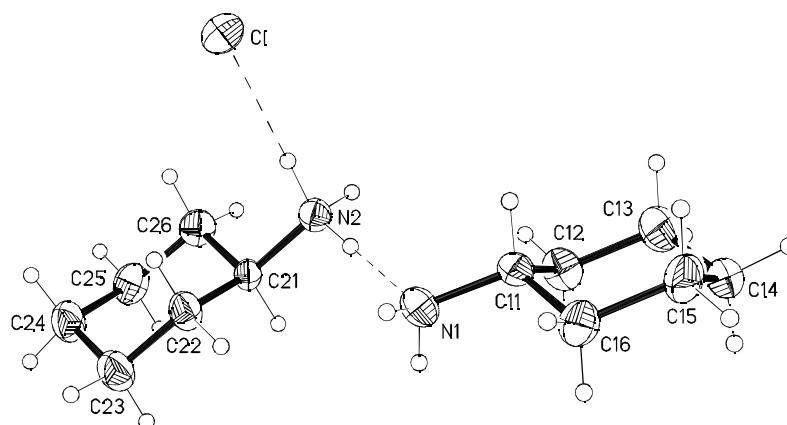


Abb. 73 Cyclohexylaminhemihydrochlorid, **51**, asymmetrische Einheit mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

Bei einer Suche in der CCDC-Datenbank^[70] wurde nur eine weitere Struktur gefunden, in der eine NH_2 -Gruppe mit einer NH_3^+ -Gruppe eines weiteren Moleküls durch $N \cdots H \cdots N$ -Wasserstoffbrücken verknüpft war. Hierbei handelt es sich um Bis(cyclohexylammonium)heptasulfid Cyclohexylamin; in dieser Struktur konnte das Brückenproton nicht genau lokalisiert werden.^[166] Weiterhin wurden einige Strukturen gefunden, in denen ein protoniertes und ein neutrales Amin- oder Amid-Molekül mit weiteren funktionellen Gruppen durch $O-H \cdots O$ -Wasserstoffbrücken verbunden werden, der Großteil davon waren Strukturen von Aminosäuren (z.B. Anthranilsäure^[167], Diglycinhydrochlorid^[168], Di-L-Leucinhydrochlorid^[169], L-Phenylalanin-L-phenylalaniniumformiat^[170], Bis(acetamid)hydrochlorid^[171] und Bis(benzamid)hydro-

triiodid^[172]. Allerdings entspricht keine dieser Strukturen einem einfachen aliphatischen „hemi“-Salz.

Die asymmetrische Einheit von **51** besteht aus einem protonierten und einem neutralen Amin-Molekül sowie einem Chloridanion, verknüpft über die Wasserstoffbrücken N2-H2B \cdots N1 und N2-H2A \cdots Cl⁻ (s. Abb. 73). Die N-H \cdots N-Wasserstoffbrücke ist vermutlich auch in Lösung existent, da die chemische Verschiebung aller Signale im ¹H-NMR-Spektrum bei **51** konzentrationsabhängig ist.

Der N2 \cdots N1-Abstand von 2.805(3) Å ist etwas länger als im Heptasulfid^[166] (2.782(1) Å). In einer Datenbank-Analyse^[173] wurden für N⁺-H \cdots N- und N-H \cdots N-Wasserstoffbrücken Häufungen der Brückenlängen bei 2.68 bzw. 2.93 Å festgestellt.

Die übrigen vier Amin-Wasserstoffe sind an Wasserstoffbrücken zum Chloridanion beteiligt (s. Tab. 5.1). Durch diese Wasserstoffbrücken bilden sich Schichten senkrecht zu (0 0 1) (s. Abb. 74).

Tab. 5.1 Wasserstoffbrücken in **51**

N ^o	Brücke	N-H [Å]	H \cdots X [Å]	N \cdots X	N-H \cdots X [°]	N _i
<i>a</i>	N1-H1A \cdots Cl ⁱⁱⁱ	0.866(15)	2.619(17)	3.433(2)	157(2)	D
<i>b</i>	N1-H1B \cdots Cl ⁱⁱ	0.876(16)	2.631(17)	3.484(2)	165(2)	D
<i>c</i>	N2-H2A \cdots Cl	0.962(14)	2.242(15)	3.202(2)	176(2)	D
<i>d</i>	N2-H2C \cdots Cl ⁱ	0.952(14)	2.244(15)	3.178(2)	167(2)	D
<i>e</i>	N2-H2B \cdots N1	0.992(15)	1.812(15)	2.805(3)	180(2)	D

Operator i 0.5+x, y, 0.5-z, ii -x, y-0.5, 0.5-z, iii 0.5-x, y-0.5, z.

Unter Betrachtung der N-H \cdots N-Wasserstoffbrücke *e* als Bindung erhält man als quaternären Graphensatz $N_4 = R_4^2(8)R_4^2(12)$, d.h. auf dem vierten Niveau ist das durch die N-H \cdots Cl-Wasserstoffbrücken in **51** gebildete Muster isograph zu dem in **27** (Bis(cyclohexylamin)gold(I) Chlorid).

Der kürzeste N \cdots Cl-Abstand in **51** beträgt 3.202(2) Å. Bemerkenswert ist, daß die frei

verfeinerten N-H-Bindungslängen am Ammonium-Stickstoff N2 länger, die N \cdots Cl- und H \cdots Cl-Abstände aber kürzer sind als am Amin-Stickstoff N1. Im 1:1-Salz Cyclohexylamin Hydrochlorid liegt der kürzeste N \cdots Cl-Kontakt bei 3.162(3) Å.^[174]

Beide Amin-Moleküle in **51** zeigen die erwartete Sesselkonformation der Cyclohexylgruppe,²⁷ mit N in äquatorialer Position und N-C-Bindungslängen von 1.466(3) (N1-C11) und 1.489(3) Å (N2-C21), vgl. 1.510(5) Å in der 1:1-Hydrochloridstruktur^[174].

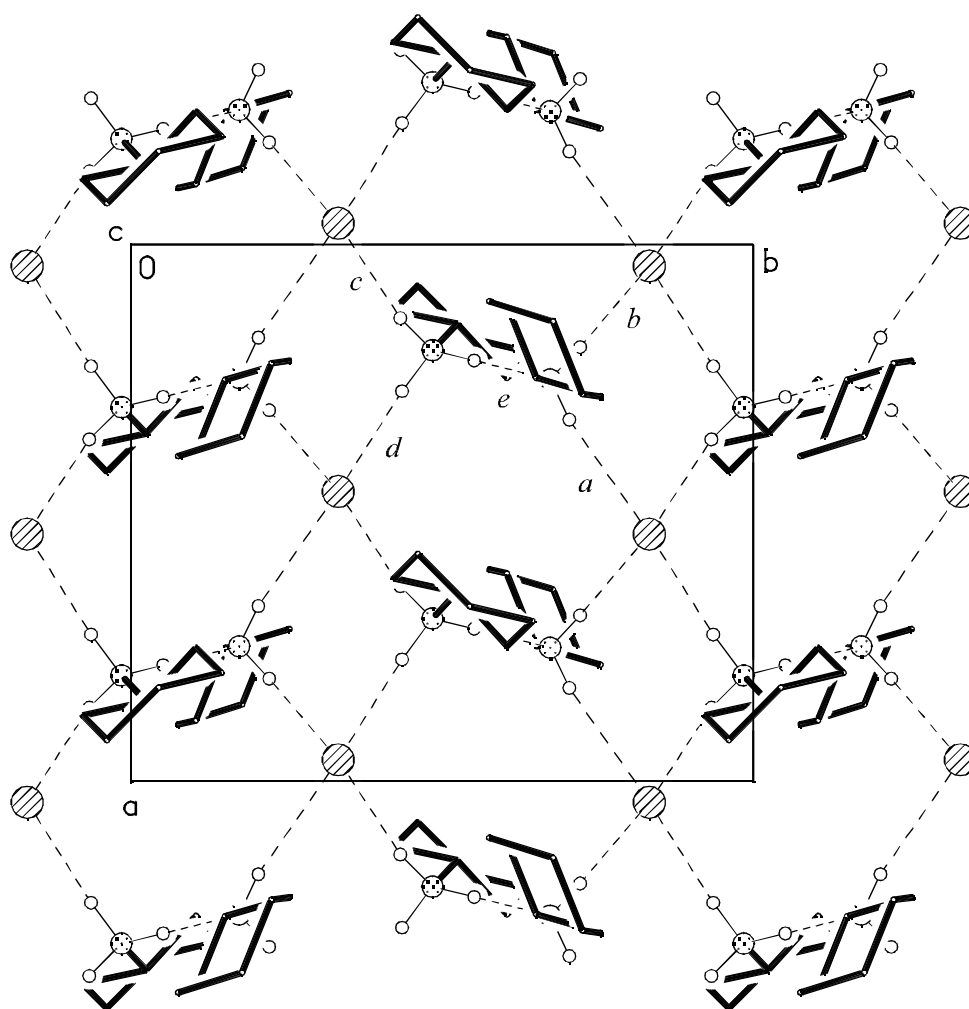


Abb. 74 Cyclohexylaminhemihydrochlorid, **51**, Projektion auf die *xy*-Ebene. Nur eine der beiden Schichten in der Elementarzelle ist dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber ohne C-H-Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Wasserstoffbrücken dar.

27 Torsionswinkel s. krist. Anhang

Tab. 5.2 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 51

Cl-N(2)	3.202(2)	N(2)-N(1)	2.805(3)
N(2)-C(21)	1.489(3)	N(1)-C(11)	1.466(3)
C(21)-N(2)-N(1)	110.09(13)	N(1)-N(2)-Cl	109.16(8)
C(21)-N(2)-Cl	111.27(13)	C(11)-N(1)-N(2)	115.51(15)

5.1.2 4-Iodpyridin

4-Iodpyridin wurde dargestellt, um Gold(I)-Komplexe mit 4-Iodpyridin als Liganden darzustellen. Dies gelang nicht (s. 2.2.5).

4-Iodpyridin, **52**, kristallisierte mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit (s. Abb. 174). Die Atome I, N und C3 liegen auf einer zweizähligen Achse.

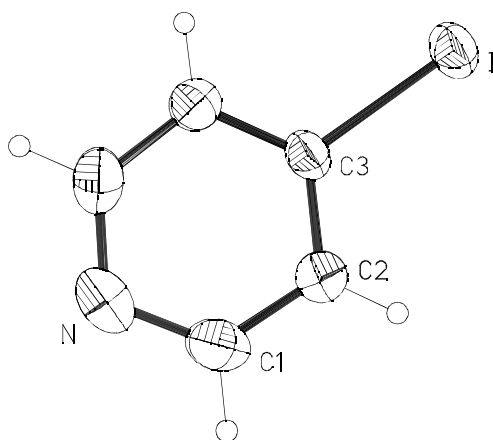


Abb. 75 4-Iodpyridin, **52**, asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich

Da es sich bei **52** um ein kleines, starres Molekül handelt, konnte eine Librationskorrektur durchgeführt werden.^[175] Dabei werden die aus der Strukturverfeinerung erhalten Atomlagen (d.h. die Schwerpunkte der jeweiligen Elektronendichte) mit Hilfe der Thermalparameter auf die „realen“ Atomlagen korrigiert. In Tab. 5.3 werden die Bindungslängen vor bzw. nach der Librationskorrektur gegenübergestellt.

Tab. 5.3 Bindungslängen in **52**

Bindung	ohne Librationskorrektur	mit Librationskorrektur
I-C3	2.100(5) Å	2.106 Å
N-C1	1.337(5) Å	1.344 Å
C1-C2	1.387(4) Å	1.391 Å
C2-C3	1.386(4) Å	1.393 Å
N···I ⁱ	2.988(5) Å	2.97 Å ²⁸

Operator i $x, y, 1+z$

In **52** bilden sich die Ketten durch kurze N···I-Kontakte parallel zu (0 0 1). Bei einer Datenbanksuche^[70] wurde für N···I-Kontakte eine mittlere Länge von 4.015 Å gefunden (als Maximum wurde die „Summe der van-der-Waals-Radien + 1 Å“ verwendet, in diesem Fall 4.53 Å). Kontakte unter 3.3 Å treten nur vereinzelt auf, als Beispiele seien die Strukturen von *p*-Iodbenzonitril^[176], Iodo(cyano)acetylen^[177] oder Pyrazin-Diiod (1/1)^[178] genannt (N···I 3.127(4), 2.93 bzw. 2.817(1) Å).

Die Ketten in **52** sind parallel zueinander angeordnet, entsprechend der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe (Fdd2). HULLIGER berichtete über mögliche Fehlordnung in Kristallen, die aus dipolaren, achiralen Molekülen aufgebaut sind. Am Beispiel der Raumgruppe P2₁/c zeigt er, daß bei Ausbildung von antiparallelen Kettenstrukturen die Gesamtenergie eines Kristalls durch Fehlordnung über „Kettenumkehr“ gesenkt werden kann.^[179] Solche Fehlordnungen werden z.B. für die Struktur des *p*-Chlorbenzonitrils angenommen, *p*-Iodbenzonitril zeigt diese Fehlordnung auf Grund stärker Kontakte zwischen den Ketten nicht.^[176b]

28 Dieser Wert wurde berechnet, indem die Differenz zwischen den Abständen N···Nⁱ (vor der Korrektur) und N···I (nach der Korrektur) gebildet wurde. Der Abstand N···I berechnet sich wie folgt: $|N···I| = |N-C1| \cos(\frac{1}{2} \alpha_1) + |C1-C2| + |C2-C3| \cos(\frac{1}{2} \alpha_2) + |C3-I|$, mit $\alpha_1 = C1-N-C1^i$, $\alpha_2 = C2-C3-C2^i$. Diese Berechnung kann durchgeführt werden, da die Winkelsumme an N und C3 jeweils 360° und der Winkel C3-I···Nⁱ 180° beträgt.

Von **52** wurden unterschiedlich große Kristalle durch Sublimation erhalten. Nur die kleinen, eher prisma-förmigen Kristalle waren meßbar, die als große Nadeln gewachsenen Kristalle waren quer zur Längsrichtung plastisch verformbar. Möglicherweise handelte es sich bei diesen Kristallen aufgrund von Fehlorderungen durch Kettenumkehr nicht mehr um ideale Einkristalle.

Die C-H \cdots I- und C-H \cdots N-Kontakte in **52** sind sehr lang (s. Tab. 5.4), außerdem weichen die Winkel am Wasserstoff deutlich von 180° ab. Daher wird angenommen, daß es sich bei diesen Kontakten nicht um Wasserstoffbrücken handelt.

Tab. 5.4 C-H \cdots X-Kontakte in **52** (ohne Librationskorrektur)

Kontakt	H \cdots X [Å]	C \cdots X [Å]	C-H \cdots X [°]
C1-H1 \cdots I ⁱⁱ	3.26	3.951(4)	130.9
C1-H1 \cdots I ⁱⁱⁱ	3.51	4.165(4)	127.9
C2-H2 \cdots N ^{iv}	3.01	3.499(4)	113.6

Tab. 5.5 Bindungswinkel [°] für **52** (Bindungslängen s. Tab. 5.3)

C(1) ⁱⁱ -N-C(1)	115.2(5)	C(3)-C(2)-C(1)	117.2(4)
C(1)-N-I ⁱ	122.4(2)	C(2)-C(3)-C(2) ⁱⁱ	119.8(4)
N-C(1)-C(2)	125.3(4)	C(2)-C(3)-I	120.1(2)

Operatoren i $x, y, z+1$; ii $-x, -y, z$

Die Packung der Ketten in **52** ist in Abb. 76 und in Abb. 77 dargestellt.

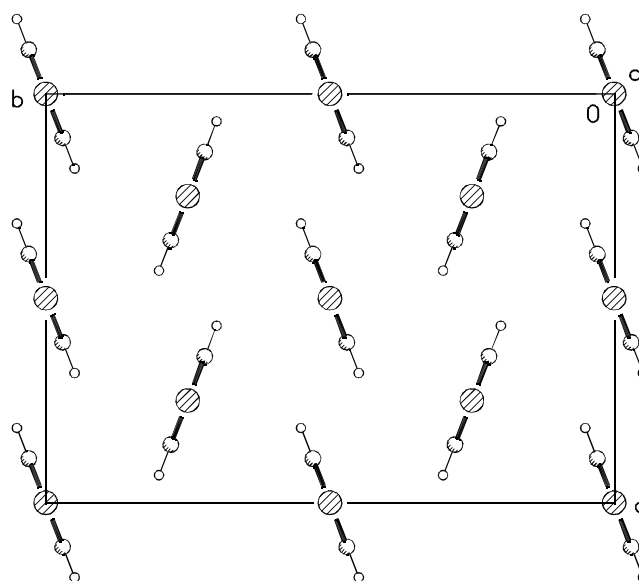


Abb. 76 4-Iodpyridin, **52**, Projektion entlang (0 0 1), Atomradien willkürlich

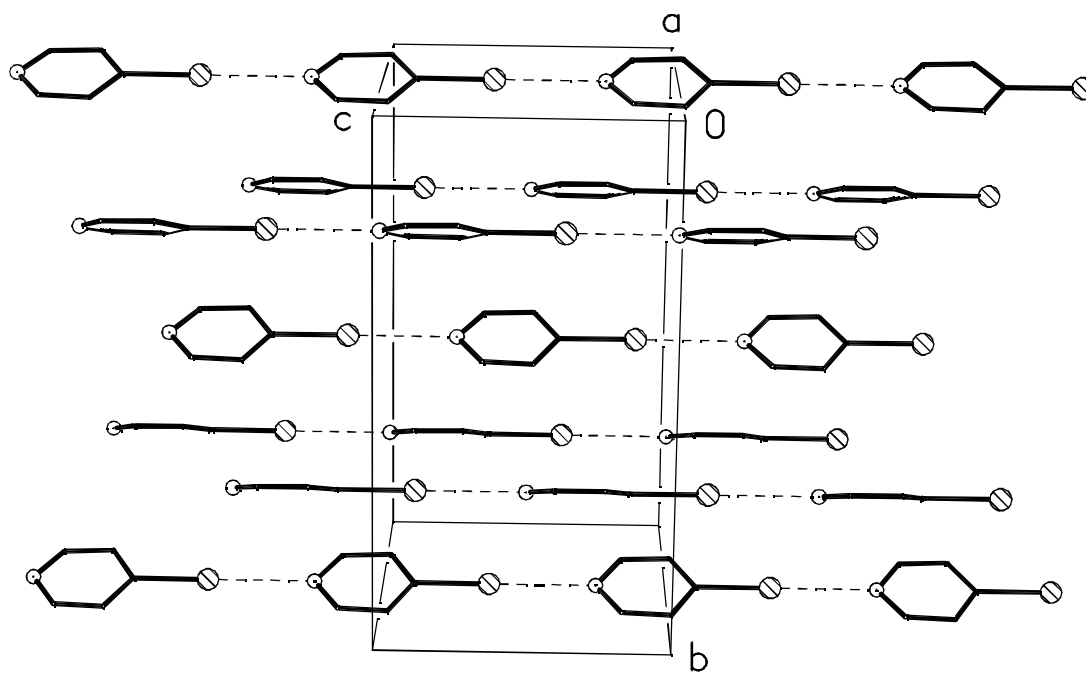


Abb. 77 4-Iodpyridin, **52**. Blick auf die yz -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen $I \cdots N$ -Kontakte dar.

5.2 Edukte

5.2.1 Pentafluorphenyl(tetrahydrothiophen)gold(I), **53**

Kristalle von **53** wurden erhalten, als versucht wurde, das Selenatom in **41** mit einer Au-C₆F₅-Gruppe zu komplexieren. Die mäßige Genauigkeit der Röntgenstrukturbestimmung ist auf das geringe Streuvermögen der Kristalle zurückzuführen.

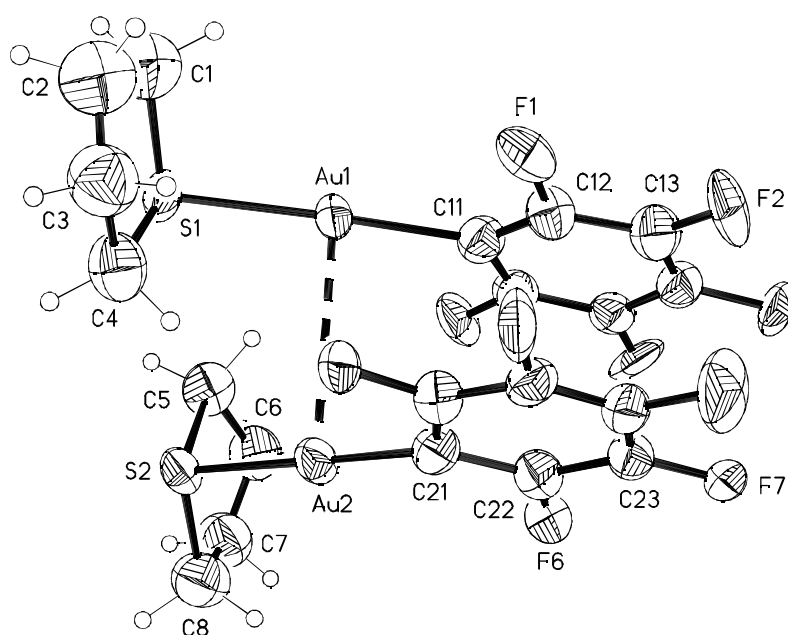


Abb. 78 Pentafluorphenyl(tetrahydrothiophen)gold(I), **53**, asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen aurophile Wechselwirkungen dar.

Pentafluorphenyl(tetrahydrothiophen)gold(I), **53**, kristallisierte mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (s. Abb. 78).

Die Goldatome sind linear koordiniert [C11-Au1-S1 178.2(8), C21-Au2-S2 178.0(6)°]. Zwischen den beiden Goldatomen besteht eine aurophile Wechselwirkung (Au1...Au2 3.3139(19) Å), durch zwei weitere Gold-Gold-Kontakte werden gewinkelte Ketten entlang (0 1 0) gebildet (Au1...Au1ⁱ 3.151(3), Au2...Au2ⁱⁱ 3.187(3) Å, Au1ⁱ...Au1...Au2 147.17(4), Au1...Au2...Au2ⁱⁱ 148.38(4)°, Operatoren i 0.5-x, 1.5-y, z, ii 0.5-x, 0.5-y, z; s. Abb. 79).

Die Gold-Schwefel-Bindungslänge von jeweils 2.311(10) Å entspricht der in (tht)AuCl^[115] (2.259(11) bzw. 2.279(9) Å). Die Tetrahydrothiophenringe liegen in Halbsessel- (an S1) bzw. Briefumschlagkonformation vor (an S2). Die mittlere Abweichung aus der Ringebene beträgt 0.08 bzw. 0.13 Å.

Die Gold-Kohlenstoffbindungslängen von 2.03(4) (Au1-C11) bzw. 1.95(4) Å (Au2-C21) entsprechen der Au-C-Bindungslänge in **5** von 1.995(6) Å. Der *ipso*-Winkel im Pentafluorphenyl weicht erwartungsgemäß^[180] von 120° ab [C12-C11-C16 114(4), C22-C21-C26 107(4)°].

Die Kristallpackung wird durch Fluor-Fluor-Kontakte (F2⋯F9ⁱⁱⁱ 2.77(3) Å, Operator iii 1−*x*, 1−*y*, −*z*) und schwache C-H⋯F-Wechselwirkungen unterstützt (s. Tab. 5.6, Abb. 79).

Tab. 5.6 Wasserstoffbrücken in **53** mit C-H⋯F > 120°

Brücke	H⋯F [Å]	C⋯F [Å]	C-H⋯F [°]
C2-H2A⋯F5 ^{iv}	2.68	3.39(5)	129.3
C2-H2B⋯F4 ^{iv}	2.48	3.18(5)	127.5
C4-H4B⋯F10	2.64	3.49(5)	144.1

Operator iv 0.5−*x*, *y*, 0.5+*z*

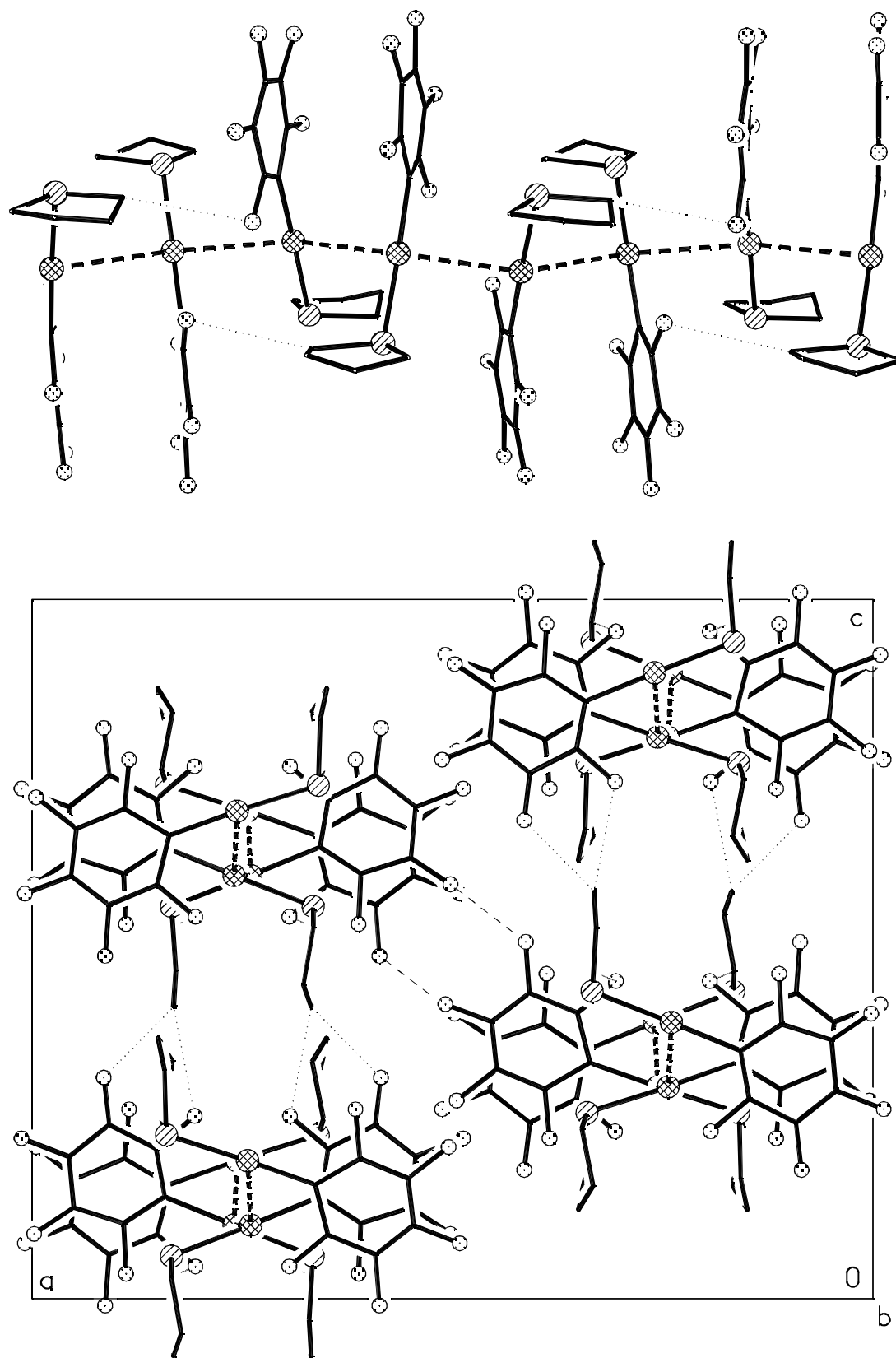


Abb. 79 Pentafluorophenyl(tetrahydrothiophen)gold(I), **53**. Oben: Ketten entlang (0 1 0), mit C4...F10-Kontakten. Unten: Projektion der Ketten auf die xz -Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen auriphile Wechselwirkungen (dick), Fluor-Fluor-Kontakte (dünn) und C-F-Kontakte dar (gepunktet).

Tab. 5.7 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 53

Au(1)-C(11)	2.03(4)	Au(2)-C(21)	1.95(4)
Au(1)-S(1)	2.311(10)	Au(2)-S(2)	2.311(10)
Au(1)-Au(1) ⁱ	3.151(3)	Au(2)-Au(2) ⁱⁱ	3.187(3)
Au(1)-Au(2)	3.3139(19)	S(2)-C(5)	1.86(3)
S(1)-C(4)	1.85(3)	S(2)-C(8)	1.86(3)
S(1)-C(1)	1.86(3)		
C(11)-Au(1)-S(1)	178.2(8)	C(21)-Au(2)-Au(1)	86.1(8)
C(11)-Au(1)-Au(1) ⁱ	90.3(8)	S(2)-Au(2)-Au(1)	93.5(3)
S(1)-Au(1)-Au(1) ⁱ	91.3(3)	Au(2) ⁱⁱ -Au(2)-Au(1)	148.38(4)
C(11)-Au(1)-Au(2)	86.3(8)	C(5)-S(2)-C(8)	95.5(17)
S(1)-Au(1)-Au(2)	91.9(3)	C(5)-S(2)-Au(2)	105.7(15)
Au(1) ⁱ -Au(1)-Au(2)	147.17(4)	C(8)-S(2)-Au(2)	105.4(16)
C(4)-S(1)-C(1)	94.9(17)	C(16)-C(11)-C(12)	114(4)
C(4)-S(1)-Au(1)	105.1(17)	C(16)-C(11)-Au(1)	123(2)
C(1)-S(1)-Au(1)	102.9(19)	C(12)-C(11)-Au(1)	123(2)
C(21)-Au(2)-S(2)	178.0(6)	C(26)-C(21)-C(22)	107(4)
C(21)-Au(2)-Au(2) ⁱⁱ	86.1(8)	C(26)-C(21)-Au(2)	124(2)
S(2)-Au(2)-Au(2) ⁱⁱ	93.2(2)	C(22)-C(21)-Au(2)	128(2)

Operatoren i 0.5 -x, 1.5 -y, z; ii 0.5 -x, 0.5 -y, z

5.2.2 Carbonyl(chloro)gold(I)

Carbonyl(chloro)gold(I) ist durch die nur schwach gebundene Carbonylgruppe ein gutes Edukt für die Darstellung von Gold(I)-Komplexen. Die Zahl bekannter Gold-Carbonyl-Komplexe ist begrenzt, häufig handelt es sich dabei um Komplexe mit Fluoro-Anion. Als neueres Beispiel eines Gold(I)-Carbonyl-Komplexes sei die Komplexverbindung $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AuCO}$ genannt ($[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3] = \text{Hydrotris}(3,5\text{-bis(trifluoromethyl)pyrazolyl)borat}$).^[181]

Im Gegensatz zu „klassischen“ Metallcarbonylen, in denen die Bindungsstabilität durch Rückbindung aus den d-Orbitalen des Metall in die 2π -Orbitale des Carbonyls erklärt wird, wird vorgeschlagen, die C-Au-Bindung im Carbonyl(chloro)gold(I) als reine σ -Bindung anzunehmen.^[182] Die fehlende Rückbindung im Carbonyl(chloro)gold(I) kann

z.B. aus der Lage der CO-Streckschwingung im IR-Spektrum abgeleitet werden. Im freien CO liegt diese Schwingung bei 2143 cm^{-1} , im Carbonyl(chloro)gold(I) bei 2162 cm^{-1} . In „klassischen“ Metall-Carbonyl-Komplexen (mit Rückbindung) findet man diese Schwingung im Bereich 2120 bis 1850 cm^{-1} .^[181]

Durch *ab-initio*-Berechnungen wurde eine Stabilisierung von OCAuCl durch relativistische Effekte bestimmt. Danach sind sowohl Metall-d als auch Metall-p-Anteile der Metall-Ligand-Bindung für die Stabilität von Wichtigkeit.^[183]

Bei der Strukturbestimmung von Carbonyl(chloro)gold(I), **54**, handelt es sich um die Neubestimmung einer bekannten Struktur.^[184] Sie wurde durchgeführt, um durch die Messung von „ ψ -scans“ die Genauigkeit der Strukturparameter zu vergrößern.

Der $R(F)$ -Wert der Neubestimmten Struktur [unter Berücksichtigung aller Daten mit $I > 2\sigma(I)$] ist mit 2.55% gut einen Prozentpunkt besser als der bei der ersten Bestimmung erreichte Wert von 3.7% . Die Vergrößerung der Genauigkeit macht sich bei den Thermalfaktoren der Atome und bei der Standardabweichung der y -Atomkoordinate des Goldatoms bemerkbar [alle Atome liegen aus Symmetriegründen auf $(0\ y\ 0.25)$]: $2363(1) \times 10^4$ (Erstbestimmung), $2370.0(4) \times 10^4$ (Neubestimmung). Die aus Erst- und Neubestimmung erhaltenen Bindungslängen sind in Tab. 5.8 aufgeführt, die Bindungswinkel O-C-Au und C-Au-Cl ergeben sich aus Symmetriegründen zu 180.0° .

Tab. 5.8 Bindungslängen in OCAuCl

Struktur	Au-Cl [\AA]	Au-C [\AA]	C-O [\AA]
[184]	2.261(6)	1.93(2)	1.11(3)
54	2.256(4)	1.95(2)	1.09(2)

Die C-O-Bindungslänge ist etwas kürzer als z.B. in cpW(CO)_3 oder in cpMo(CO)_3 , dort betragen die C-O-Bindungslängen im Mittel 1.14 \AA .^[185]

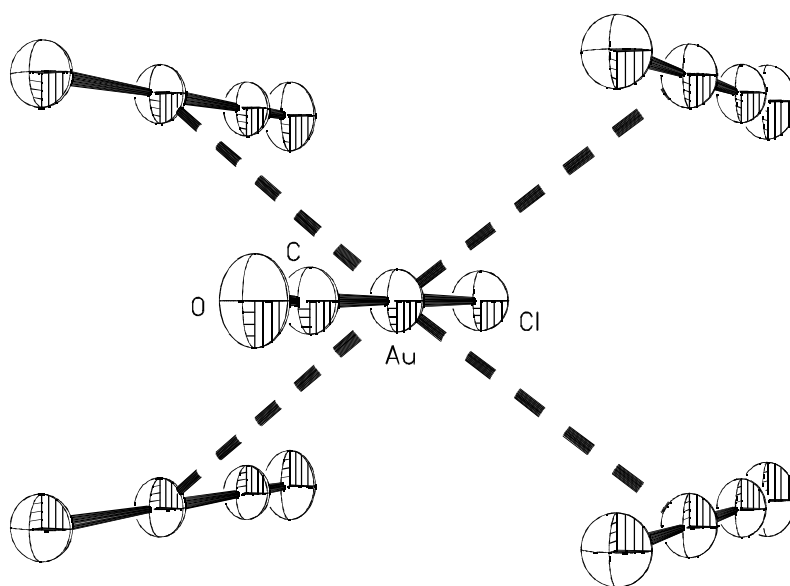


Abb. 80 Carbonyl(chloro)gold(I), **54**, asymmetrische Einheit numeriert, Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. Unterbrochene Linien stellen aurophile Wechselwirkungen dar.

In **54** ist das Goldatom von vier weiteren Goldatomen umgeben (s. Abb. 80), diese liegen im Abstand von $3.3367(7) \text{ \AA}$ auf $\pm 0.5, 0.5 - y, 0.25 \pm 0.5$. Als $\text{Au} \cdots \text{Au} \cdots \text{Au}$ -Winkel findet man $73.90(2)$, $104.19(2)$ und $165.40(4)^\circ$. Die OC-Au-Cl-Bindungsachsen der vier umliegenden Moleküle sind jeweils antiparallel zum Zentralmolekül und stehen nahezu senkrecht auf die durch die Gold-Atome gebildete Ebene [$\text{Cl-Au} \cdots \text{Au}'$ $82.70(2)$, $\text{C-Au} \cdots \text{Au}'$ $97.30(2)^\circ$]. Möglicherweise wird die Packung durch $\text{C} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte stabilisiert ($\text{C} \cdots \text{Cl}$ $3.319(10) \text{ \AA}$).^[182] Diese Annahme wird mit der Beobachtung begründet, daß die Kohlenstoff- und die Chloratome weniger von der durch diese Atome zu legenden Ebene abweichen als die Goldatome von „ihrer“ Ebene (mittlere Abweichung 0.039 bzw. 0.136 \AA).^[182] Diese Anordnung könnte aber auch durch Repulsionskräfte zwischen O und Cl erklärt werden, deren Abstand so maximiert wird. Durch die aurophilen Kontakte bilden sich Schichten senkrecht auf $(0\ 1\ 0)$, s. Abb. 81.

Tab. 5.9 Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **54**

C-Au-Cl	180.0	Au ⁱ -Au-Au ⁱⁱⁱ	104.19(2)
C-Au-Au ⁱ	97.30(2)	Au ⁱⁱ -Au-Au ⁱⁱⁱ	73.90(2)
Cl-Au-Au ⁱ	82.70(2)	O-C-Au	180.0
Au ⁱ -Au-Au ⁱⁱ	165.40(4)		

Operatoren i $0.5-x, 0.5-y, 1-z$; ii $-0.5-x, 0.5-y, -z$; iii $0.5-x, 0.5-y, -z$

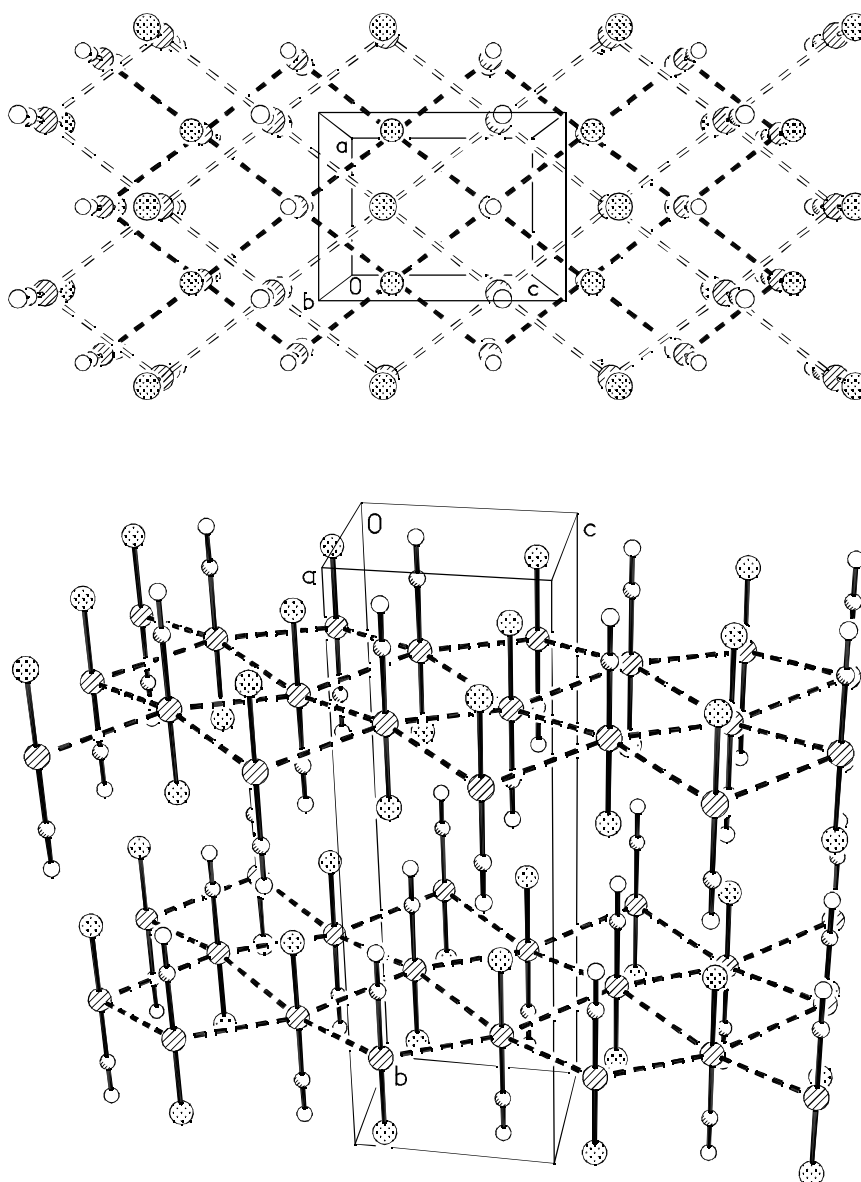


Abb. 81 Carbonyl(chloro)gold(I), **54**, Schichtbildung senkrecht auf (0 1 0). Oben: Blick entlang der y-Achse auf die versetzt liegenden Schichten. Unten: Blick zwischen die Schichten (ungefähr entlang der xz-Ebene). Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen aurophile Wechselwirkungen dar.

6. Zusammenfassende Betrachtung

6.1 Zusammenfassende Diskussion der Strukturen

In der vorliegenden Arbeit wurden vor allem Strukturen von Gold(I)-Komplexen untersucht. Durch die Variation der Liganden sowie des Anions konnten Strukturen mit unterschiedlich ausgeprägten sekundären Bindungen erhalten werden.

6.1.1 Koordination des Goldatoms

In allen neu synthetisierten Gold(I)-Amin-Verbindungen ist das Goldatom linear koordiniert. Da von Gold(I)-Phosphin-Komplexen mehrere Beispiele bekannt sind, in denen das Gold(I)-Atom Koordinationszahlen größer 2 aufweist (s. 4.2.1), wurde in der CCDC-Datenbank^[70] eine Suche nach Gold(I)-Amin-Komplexen mit Koordinationszahl (am Gold) größer 2 durchgeführt. Dabei wurde nur eine Verbindung gefunden, in der das Goldatom an mehr als zwei Liganden über Stickstoff koordiniert ist: $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz)}_3]\text{AuCO}$ (s. 5.2.2).^[181] Bei diesem Liganden handelt es sich um einen mehrzähligen Liganden. Mehrfachkoordination ($Z > 2$) mit einzähligen Liganden wurde für Gold(I)-Amin-Komplexe nicht gefunden. Vermutlich liegt diese Beobachtung darin begründet, daß das Stickstoffatom im Vergleich zum Gold eine größere Elektronegativität aufweist, Phosphor dagegen eine geringere (nach Berücksichtigung der relativistischen Korrektur). Nach SCHWERTFEGGER *et al.*^[50] unterstützen σ -Donoren (z.B. Phosphor) die Beteiligung der p-Orbitale an den Orbitalhybriden, σ -Akzeptoren (z.B. Stickstoff) die Beteiligung der d-Orbitale an den Orbitalhybriden. Da zur Realisierung einer Koordinationszahl größer 2 die Beteiligung der energetisch ungünstigen p-Orbitale des Goldes notwendig ist, liegt hierin wahrscheinlich das Fehlen der Mehrfachkoordination in Gold(I)-Amin-Komplexen begründet. Mit Kupfer und Silber als Zentralatom konnten Komplexe mit $[\text{py}_4\text{M}]^+$ -Kation erhalten werden,^[186] da bei diesen Metallen die Orbitale nicht so stark durch relativistische Effekte beeinflusst werden wie bei Gold.

6.1.2 Auswirkung der sekundären Bindungen auf die Au-N-Bindungslänge

Besonders kurze Au-N-Bindungslängen wurden in den Komplexen **5** und **36** gefunden. Bei **5** sind die aurophilen Wechselwirkungen länger als in den vergleichbaren Komplexen **1** und **2**. In **36** ist der Ligand mit der kürzeren Au-N-Bindung nur an einer schwachen Wasserstoffbrücke beteiligt. Der Ligand mit der mittleren Au-N-Bindungslänge von 2.05 Å ist an einer stärkeren Wasserstoffbrücke beteiligt.

Tab. 6.1 Vergleich der Wasserstoffbrücken, Au-N-Bindungslängen und aurophilen Wechselwirkungen

	Au...Au [Å]	Au-N [Å]	(N)H...X [Å]
1	3.1960(4)	2.044(4)	—
2	3.1538(12)	2.045(4)	—
4	—	2.066(5)	—
5	3.4013(10)	2.009	—
17a	3.2041(7), 3.5834(4)	2.045	2.36
17b	3.2790(7)	2.053	2.37
18	4.085(2)	2.053	2.23
20	3.2792(4)	2.088(3)	2.45(5)
25	3.2676(14)	2.077(7)	2.46(4)
27	—	2.045	2.39
36	3.2976(13) (Au...Ag)	1.978(12), 2.050(10)	2.49, 2.02 ^a
37	3.2869(8)	2.067	—

Verbindung **17** bis **27**: X = Cl[−], **36** und **37**: X = O. Bei Einträgen ohne Standardabweichung handelt es sich um Mittelwerte. ^aDiese Werte haben systematisch keine Standardabweichung.

Längere Au-N-Bindungen (im Vergleich zum Mittelwert) können im Fall der Struktur **4** auf den *trans*-Einfluß des zweiten Liganden (C₆F₅) zurückgeführt werden. Bei den

Strukturen **20** und **25** können zum einen die sterisch anspruchsvollen Liganden ein Grund für die Verlängerung der Au-N-Bindung sein, zum anderen könnte sich hier besonders deutlich der kombinierte Einfluß von aurophilen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken bemerkbar machen (s. Tab. 6.1).

6.1.3 Einfluß der Liganden auf die Struktur

Einfluß des Aminliganden

Besonders auffällig ist der strukturbestimmende Einfluß des Cyclohexylamins im Vergleich der Strukturen **27** und **51**. Formal wird in **51** das Goldatom durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Durch Betrachtung der N-H...Cl-Wasserstoffbrücken erhält man in beiden Strukturen auf quaternärem Niveau denselben Graphensatz, der sich aus den Deskriptoren von zwei Ringmotiven unterschiedlichen Grades zusammensetzt.

Ein zweites Beispiel sind die Strukturen mit Pyrrolidin als Ligand, **17a, b** und **36**. In **17a, b** und **36** finden sich jeweils Wasserstoffbrücken und d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen. Letztere scheinen für die Stabilität der Verbindungen von Bedeutung zu sein. In der Struktur **36** handelt es sich um Au...Ag-Kontakte, in **17a** und **17b** um Au...Au-Kontakte.

Festzuhalten ist, daß die Struktur der Komplexe mit Amin-Wasserstoffatomen vor allem durch die Wasserstoffbrückenbildung bestimmt wird. In den (tht)Au-Komplexen finden sich andere sekundäre Bindungen. Dabei handelt es sich im Fall der Dimesylamidstruktur **37** wieder um aurophile Wechselwirkungen, bei **38** um Chlor-Chlor-Wechselwirkungen und bei **39** um Gold-Iod-Wechselwirkungen. Entsprechende Gold-Iod-Wechselwirkungen fehlen in **35**.

Einfluß des Anions

Der Einfluß des Anions auf den Aufbau der Sekundärstruktur scheint eine geringe Bedeutung zu haben. Die Disulfonylamid-Strukturen mit (tht)Au-Gruppierung unterscheiden sich in ihrer Sekundärstruktur deutlich von der der entsprechenden Komplexe mit L₂Au⁺-Kation.

AAKERÖY und BEATTY fanden bei der Untersuchung von Silbersalzstrukturen mit Nicotinamid als Ligand einen Einfluß des Anions in der Art, daß sich in Abhängigkeit von der Geometrie des Anions entweder Schichten oder Stränge der L_2Ag^+ -Kationen ausbildeten (das Silber war jeweils zweifach koordiniert).^[187]

Einige Beispiele aus der Literatur (z.B. $(tht)AuX$,^{[115], [188]} $pyAuX$ ^[76]) lassen vermuten, daß die durch Halogenaustausch zu bewirkenden Strukturveränderungen nur gering sein werden: So liegen im Fall des $(tht)AuX$ die isostrukturellen Komplexe $[(tht)AuCl]_n$ und $[(tht)AuBr]_n$ sowie der Komplex $[(tht)_2Au \cdots AuI_2]_n$ vor, bei $pyAuX$ wurden bei der Strukturbestimmung die Komplexe $[py_2Au \cdots AuBr_2]_n$ und $[py_2Au \cdots AuX_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$) gefunden. Bei den Komplexen mit Diphenylmethanimin als Ligand^[77] ließ sich die Iodverbindung nur in der Form $[(L_2Au^+)(I_3)^-]$ darstellen, bei den Chloro- und Bromokomplexen wurde eine Isomerie zwischen den Formen $[LAuX]$ und $[(L_2Au)^+(AuX_2)^-]$ festgestellt. Von ersterer konnte nur für den Chlorokomplex die Struktur bestimmt werden, letztere kristallisieren für $X = Cl, Br$ isostrukturell.

6.2 Zusammenfassung und Ausblick

6.2.1 Zusammenfassung

Aufbau der Sekundärstruktur

In den Gold(I)-Amin- und Gold(I)-Amid-Verbindungen sind am Aufbau der Sekundärstruktur vor allem aurophile Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken beteiligt. In den Strukturen **4**, **5**, **6** und **26** wurden als weiterer Typ sekundärer Wechselwirkungen Gold-Fluor-Kontakte gefunden, die mit 3.507(4), 3.318(13), 3.225(7) bzw. 3.460(9) Å als recht lang einzustufen sind (die Summe der van-der-Waals-Radien beträgt 3.13 Å)^[1].

Aurophile Wechselwirkungen

In den Methylpyridin-Gold(I)-Komplexen sind, durch das Fehlen klassischer Donorgruppen für Wasserstoffbrücken, primär aurophile Wechselwirkungen am Aufbau der Sekundärstruktur beteiligt. Eine Ausnahme bildet die Struktur **4**, (3-Picolin) AuC_6F_5 , in der keine Gold-Gold-Wechselwirkungen beobachtet wurden. Besonders hervorzuheben sind die aurophilen Wechselwirkungen zwischen L_2Au -Kationen in **5** ($\text{L} = 3\text{-Picolin}$). Die Lumineszenz der Methylpyridin-Komplexe hängt wahrscheinlich mit den aurophilen Wechselwirkungen zusammen.

Konkurrenz zwischen aurophilen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken

Mit Einführung der klassischen Wasserstoffbrücken-Donorgruppe N-H wurden erwartungsgemäß durch die Wasserstoffbrückenbildung beeinflusste Sekundärstrukturen gefunden. In allen Strukturen mit Aminen der Form R_2NH wurden neben den Wasserstoffbrücken aurophile Wechselwirkungen beobachtet. Durch Auswertung der Gold-Gold-Abstände im Vergleich zur Länge der Wasserstoffbrücken konnte folgender Trend erkannt werden: Je kürzer (und damit stärker) die Wasserstoffbrücke wird, desto länger (und damit schwächer) wird die aurophile Wechselwirkung.

Wasserstoffbrücken

In den Strukturen **27**, **32**, **33** und **35**, in denen Cyclohexylamin (ein Amin der Form RNH_2) als Ligand eingesetzt wurde, werden die Strukturen durch die vom Liganden ausgehenden Wasserstoffbrücken bestimmt. In diesen vier Strukturen wurden die L_2Au^+ -Einheiten mit den Anionen (Cl^- oder Disulfonylamide) zu Schichten verknüpft. Das strukturbestimmende Motiv dieser Schichten waren jeweils Ringe. Festzuhalten ist, daß durch den Austausch des „einfachen“ Anions Cl^- gegen die „komplexen“ Disulfonylamidanionen die Wasserstoffbrücken nicht mehr (angenähert) in einer Ebene verlaufen, sondern daß die Moleküle in den Schichten durch die Wasserstoffbrücken eher „verwoben“ werden. Dadurch wird die „Schichtdicke“ größer. Vermutlich sind starke Wasserstoffbrücken auch der Grund, weshalb von anderen Aminen des Typs RNH_2 nur amorphe oder mikrokristalline Feststoffe, aber keine Kristalle mit ausreichender Größe für die Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden.

C-H als Wasserstoffbrückendonor

Wasserstoffbrücken unterschiedlicher Stärke mit C-H als Donor finden sich in allen Strukturen ohne Aminwasserstoffatome. Diese Kontakte haben wahrscheinlich stabilisierenden Einfluß auf die Struktur, auch wenn sie teilweise recht lang sind. In den Strukturen **40**, **42** und **49** wird durch C-H \cdots X-Wasserstoffbrücken (mit X = Cl⁻ bzw. O) die Sekundärstruktur aufgebaut, als Motiv erhält man in diesen Strukturen vor allem Ketten. Für die Wasserstoffbrücken, bei denen die C-H-Gruppe Teil des tht-Ringes ist (**37**, **38**, **39** und **53**), ist das vorherrschende Motiv die diskrete Brücke.

6.2.2 Ausblick

Durch die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse konnte ein erster Einblick in das Wechselspiel unterschiedlicher, am Aufbau der Sekundärstruktur beteiligter, sekundärer Bindungen in Gold(I)-Komplexen genommen werden. Um die Prinzipien des Struktur-aufbaus in Abhängigkeit von den sekundären Bindungen besser zu verstehen, wäre es sinnvoll, noch eine große Zahl weiterer Gold(I)-Amin-Komplexe mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Als Liganden in Frage kämen dabei primäre und sekundäre aliphatische Amine, z.B. mit Isopropyl als Rest, sowie am Kohlenstoff substituierte Heterozyklen, z.B. 2-Ethylpiperidin (bei Einsatz der letztgenannten Amine als Liganden kann es, wie beim Chloro(4-methylpiperidin)gold(I), **21**, durch Konformationsisomere zu Problemen bei der Kristallisation der Komplexe kommen). Erst durch eine große Anzahl kristallographisch charakterisierter Gold(I)-Amin-Komplexe können die sich in dieser Arbeit abzeichnenden Trends, wie z.B. die Konkurrenz zwischen aurophilen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen oder der Einfluß des Liganden in Strukturen mit L₂Au⁺-Einheit, bestätigt werden. Außerdem bleibt zu klären, inwieweit die Struktur von Komplexen mit Chloridanion oder Chloroliganden durch Austausch des Halogens und damit verbundenen möglichen anderen sekundären Wechselwirkungen (z.B. Au \cdots I) verändert wird.

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Angaben

7.1.1 Präparative Arbeitstechniken, Chemikalien

Die Gold-Amin Komplexe wurden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur dargestellt. Bei Einsatz und Darstellung von hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen wurde mittels der Schlenktechnik^[189] unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet (nachgereinigter Stickstoff, beheizter BTS-Katalysator der Firma *BASF* Ludwigshafen, Trocknung über Blaugel²⁹ und Sicapent®). Die dargestellten Komplexe wurden durch Umkristallisation gereinigt. Bei feinverteilten oder kolloidalen Niederschlägen wurde über Kieselgel und/oder Magnesiumsulfat filtriert.

Die verwendeten Lösemittel wurden nach Standardmethoden^[190] getrocknet, unter N₂-Atmosphäre destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

HAuCl₄ · 4 H₂O^[191], (tht)AuCl^[192], [Au(tht)₂]ClO₄^[193], (CO)AuCl^[194], Ph₃PAuCl^[195], Tlacac^[196], Ph₃PAuacac^[197], dppm^[198], dppmSe^[120], dppm(Se)AuCl^{[132], [139]}, CuCl^[199], 4-Iodpyridin^[200].

Die Silber-disulfonylamide wurden freundlicherweise von Prof. Dr. A. Blaschette, TU Braunschweig, zur Verfügung gestellt, zur Darstellung s. Abschnitt 3.1.

Hier nicht aufgeführte Edukte waren kommerziell erhältlich (*Acros*, *Aldrich*).

7.1.2 Entsorgung

Die Entsorgung von Chemikalien und Lösemitteln wurde unter Berücksichtigung gültiger Rechtsvorschriften und der Durchführungsbestimmungen des Dezernats „S“ der TU Braunschweig durchgeführt.^[201] Thalliumsalz- sowie edelmetallhaltige Feststoffabfälle wurden jeweils gesondert gesammelt.

²⁹ Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator

7.1.3 Röntgenstrukturanalyse

Allgemeine Angaben

Einkristalle wurden, so nicht anders angegeben, durch Überschichtung einer Dichlormethan-Lösung mit Petrolether (Siedefraktion 40 bis 60 °C, im folgenden als „PE“ abgekürzt) als Fällungsmittel und anschließender Kristallisation bei –18 °C erhalten.

Die Datensammlungen wurden auf Vierkreisdiffraktometern der Firmen *Siemens* (Typ P4) und *Stoe* (Typ STADI-4) sowie einem Flächenzähler der Firma *Siemens* (Typ SMART), jeweils ausgerüstet mit einem LT-2-Tieftemperaturaufsatz, unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å bei tiefer Temperatur durchgeführt. Dazu wurden die Kristalle in Inertöl auf einem Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom gebracht. Die Messungen erfolgten im gerätespezifischen Modus; bis auf die Messung mit dem Flächenzähler wurden für die Absorptionskorrekturen jeweils ψ -scans gemessen. Die Strukturen wurden entweder mit der Pattersonmethode oder mit Direkten Methoden gelöst^[202] und mit Hilfe von „Least-Squares“-Methoden auf F^2 verfeinert^[203] (unter Einbeziehung der Gewichtungsfunktion $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = \frac{1}{3} (F_o^2 + 2 F_c^2)$; a, b Gewichtungsparameter). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Tab. 7.1 Eingesetzte Programme

Diffraktometer	<i>Siemens</i> P4	<i>Stoe</i> STADI-4	<i>Siemens</i> SMART
Datensammlung	XSCANS	DIF4	SMART
Datenreduktion	XSCANS	REDU4	SAINT
Absorptionskorrektur	XEMP	XEMP	SADABS
Raumgruppenbestimmung	XSCANS	XPREP	XPREP
Strukturlösung	SHELXS-86 bzw. SHELXS-97 ^[202]		
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 bzw. SHELXL-97 ^[203]		
Molekülgrafik	<i>Siemens</i> XP		

Wasserstoffatome

Alle Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Zur Berechnung der Wasserstoffatomlagen wurden idealisierte starre Gruppen (RCH_3 , ROH) oder ein Reitermodell verwendet, jeweils mit vorgegebener Bindungslänge und mit berechneten Auslenkungsparametern der Form $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in den Verbindungen **17a**, **17b**, **18**, **20**, **26** und **51** frei verfeinert, bis auf **20** mit vorgegebenen Zielwert (Restraint) für die Bindungslänge.

Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sowie die Torsionswinkel finden sich im kristallographischen Anhang (Unterkapitel 9.3), ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sowie Angaben zu den Wasserstoffbrücken bei den Diskussionen der Kristallstrukturen in den Kapiteln 2 bis 5.

7.1.4 Weitere Analysemethoden

Die **Zersetzungspunkte** wurden mit einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur vom Typ 510 bzw. 530 der Firma *Büchi* bestimmt und sind unkorrigiert.

Die **Elementaranalysen** wurden vom Analytischen Labor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie und vom Analytischen Labor für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.

Die **Massenspektren (MS)** wurden am Massenspektrometer MAT 8430 der Firma *Finnigan* mittels Elektronenstoßionisation (EI) für neutrale Komplexe und Fast-Atom-Bombardment (FAB, Matrix NBA) für ionische Komplexe aufgenommen.

Die **Infrarotspektren** wurden auf einem Spektrometer vom Typ FTS 165 der Firma *Biorad* aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Preßling im Bereich von $\tilde{\nu} = 4000 - 220 \text{ cm}^{-1}$ vermessen.

Die **UV-Vis-Spektren** wurden auf einem Spektrometer vom Typ Lambda 15 der Firma *Perkin Elmer* (unter Verwendung von Quarz-Küvetten mit Schichtdicke 1 cm) aus Dichlormethanolösungen aufgenommen.

Die **Lumineszenzspektren** wurden am Institut für Elektrotechnik an einem dort entwickelten Photolumineszenzmeßplatz aufgenommen. Die Proben wurden als dünne Substanzschicht auf einen Objektträger oder eine Kupferplatte aufgebracht. Als Lichtquelle wurde ein Ar⁺-Ionenlaser mit justierter Wellenlänge von 363 nm verwendet. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Spektralbereich von 220 bis 800 nm in 1 nm Schritten.

Die **Leitfähigkeitsmessungen** wurden mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät der Firma WTW, Typ LF 530 unter Verwendung einer Einstabmeßkette des Typs LTA 1 durchgeführt. Bestimmt wurde die spezifische Leitfähigkeit der Substanzen in Lösungen der Konzentration 10⁻⁴ mol l⁻¹ in Aceton bei 25 °C.

Die **Kernresonanzspektren** wurden auf einem Spektrometer vom Typ AC 200^(a) bzw. AM 400^(b) der Firma *Bruker* aufgenommen. Hochfeldverschiebungen gegenüber dem Standard sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen angegeben. Die Heterokernmessungen (¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ³¹P, ⁷⁷Se) wurden generell unter ¹H-Breitbandentkopplung durchgeführt. Als deuterierte Lösemittel wurden CDCl₃, d₆-Aceton, d₆-DMSO oder D₂O verwendet.

- ¹H-NMR: Meßfrequenz 200.1 MHz^(a), 400.1 MHz^(b), interner Standard TMS, Referenzierung über das TMS-Signal oder das Restprotonensignal der deuterierten Lösemittel
- ¹³C-NMR: Meßfrequenz 50.3 MHz^(a), 100.6 MHz^(b), interner Standard TMS, Referenzierung über das ¹³C-Signal des deuterierten Lösemittels
- ¹⁵N-NMR: Meßfrequenz 20.3 MHz, interner Standard CH₃NO₂; aufgenommen unter Zusatz von Cr(acac)₃ aus gesättigten Lösungen
- ¹⁹F-NMR: Meßfrequenz 188.3 MHz, externer Standard CFCI₃
- ³¹P-NMR: Meßfrequenz 81.0 MHz, externer Standard 85%-ige H₃PO₄
- ⁷⁷Se-NMR: Meßfrequenz 38.2 MHz, externer Standard Me₂Se

7.2 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 2

Die Darstellung der Gold-Amin-Komplexe und ihre Charakterisierung wird nach Substanzklassen geordnet beschrieben:

7.2.1 Aminkomplexe mit flüssigem Amin als Edukt

7.2.2 Charakterisierung der Komplexe

7.2.3 Aminkomplexe mit festem Amin als Edukt (23)

7.2.4 Komplexe mit Pentafluorphenyl als Ligand (4)

7.2.5 Komplexe mit Hexafluorantimonat als Gegenion

7.2.6 Charakterisierung der Komplexe 2, 5, 6, 15, 20, 26, 28

Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen wird folgende Notation für die Pyridinringe gewählt: Die Kohlenstoffatome des Ringes werden von 2 bis 6 durchnummeriert ($N = 1$), die daran gebundenen Wasserstoffatome werden entsprechend beziffert (d.h. 2-H ist ein Wasserstoffatom an 2-C, einem Kohlenstoffatom in *ortho*-Position zu N).

7.2.1 Allgemeine Versuchsdurchführung für die Darstellung der Komplexe LAuCl , $\text{L}_2\text{Au}^+ \text{AuCl}_2^-$ und $\text{L}_2\text{Au}^+ \text{Cl}^-$ mit L = flüssiges Amin

(tht)AuCl (160 mg, 0.5 mmol bzw. 320 mg, 1 mmol) wird zum Amin (5 bzw. 10 ml) gegeben und unter Lichtausschluß bei RT ca. 1 h gerührt. Nach Zugabe von 10 bzw. 20 ml PE und Kühlung für mind. 1 h bei -18°C wird der farblose Niederschlag abfiltriert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ umkristallisiert.

7.2.2 Charakterisierung der Komplexe

Chloro(2-picolin)gold(I), 1:

Ausb. 61 %, Zers. > 110 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.86, s, 3 H, CH_3 ; 7.35, m, 1 H, 3-H; 7.52, m, 1 H, 5-H;

(CDCl_3) 7.92, m, 1 H, 4-H; 8.58, m, 1 H, 6-H

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 26.97, CH_3 ; 123.41, 5-C; 126.79, 3-C; 139.53, 4-C;

(CDCl_3) 152.10, 6-C; 159.75, 2-C

$^{15}\text{N-NMR}$: δ [ppm] = -137.3, s

MS (FAB pos.): m/z = 94 (36 % $[\text{M-AuCl+H}]^+$), 290 (35 % $[\text{M-Cl}]^+$),

383 (100 % $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Au}]^+$), 615 (12 % $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2\text{Au}_2\text{Cl}]^+$)

MS (FAB neg.): m/z = 267 (100 % $[\text{AuCl}_2]^-$)

MS (EI): m/z = 93 (100 % $[\text{M-AuCl}]$), 290 (9 % $[\text{M-Cl}]$), 325 (9 % $[\text{M}]$)

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 10 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 348 \text{ cm}^{-1}$, m

UV ($2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 248 (6398)$, $228 (4149) \text{ nm}$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Lumineszenz [76]: blau, $\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$, $\Delta\bar{\nu} = 17544 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}_6\text{H}_7\text{AuClN}$ (325.55)

Ber. C 22.14 H 2.17 N 4.30 %

Gef. C 21.33 H 2.01 N 3.83 %

Bis(2-picolin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 2

s. S. 179

Bis(3-picolin)gold(I)-dichloroaurat(I), 3:

Ausb. 90 %, Zers. > 81 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.41, s, 3 H, CH_3 ; 7.43, m, 1 H, 5-H; 7.79, m, 1 H, 4-H;
(CDCl_3) 8.39, m, 1 H, 2-C; 8.43, m, 1 H, 6-H

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 18.50, CH_3 ; 126.17, 5-C; 137.29, 3-C; 140.51, 4-C;
(CDCl_3) 149.34, 6-C; 152.25, 2-C

$^{15}\text{N-NMR}$: δ [ppm] = -142.5, s

MS (FAB pos.): m/z = 95 (59 % $[\text{K-C}_6\text{H}_5\text{NAu}]^+$), 290 (36 % $[\text{K-C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$),
383 (100 % $[\text{K}]^+$), 615 (10 % $[\text{KA-Cl}]^+$)

MS (FAB neg.): m/z = 267 (100 % $[\text{A}]^-$)

MS (EI): m/z = 93 (100 % $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]$), 290 (14 % $[\text{C}_6\text{H}_7\text{NAu}]$),
325 (30 % $[\text{C}_6\text{H}_7\text{NAuCl}]$)

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 345 \text{ cm}^{-1}$, m

UV ($3.4 \times 10^{-4} \text{ M}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 246(4890), 228(4198) \text{ nm } (l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Lumineszenz: gelb, $\lambda_{\text{max}} = 494, 636 \text{ nm}$, $\Delta\bar{\nu} = 20407 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ (651.10)

Ber. C 22.14 H 2.17 N 4.30 %

Gef. C 22.14 H 2.02 N 4.05 %

Pentafluorophenyl(3-picolin)gold(I), 4

s. S. 178

Bis(3-picolin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 5

s. S. 179

Dichloro[bis(3-picolin)]gold(III)-hexafluoroantimonat, 6

s. S. 180

4-Picolin-AuCl³⁰, 7:

Ausb. 89 %, Zers. > 105 °C

¹H-NMR: δ [ppm] = 2.46, s, 3 H, CH₃; 7.37, m, 2 H, 3-H, 5-H;

(CDCl₃) 8.45, m, 2 H, 2-C, 6-H

¹³C-NMR: δ [ppm] = 21.60, CH₃; 127.54, 3-C, 5-C; 151.39, 4-C; 152.59, 2-C, 6-C

(CDCl₃)

MS (EI): m/z = 93 (100 % [M-AuCl]), 290 (22 % [M-Cl]), 325 (36 % [M])

Leitfähigkeit: Λ_c = 7 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

IR: $\tilde{\nu}$ (AuCl) = 350 cm⁻¹, m

UV (3.2 x 10⁻⁴ M): λ_{max} (ε) = 244 (6816), 228 (4635) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹)

Lumineszenz: grün, λ_{max} = 512 nm, Δ $\bar{\nu}$ = 21452 cm⁻¹

C₆H₇AuClN (325.55)

Ber. C 22.14 H 2.17 N 4.30 %

Gef. C 22.18 H 2.28 N 4.32 %

30 Da aus den vorliegenden spektroskopischen Daten kein Rückschluß auf die Festkörperstruktur vorgenommen werden kann, wird im folgenden für Verbindungen der Summenformel LAuCl, von denen keine Röntgenstrukturanalyse erhalten wurde, diese Formelbezeichnung willkürlich gewählt.

2,3-Lutidin-AuCl, 8:

Ausb. 63 %, Zers. > 119 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.43, s, 3 H, m-CH₃; 2.87, s, 3 H, o-CH₃; 7.31, m, 1 H, 4-H;
(CDCl₃) 7.77, m, 1 H, 5-H; 8.44, m, 1 H, 6-H

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 20.29, p-CH₃; 25.12, o-CH₃; 123.51, 5-C; 135.71, 3-C;
(CDCl₃) 140.20, 4-C; 149.45, 6-C; 158.39, 2-C

MS (EI): m/z = 107 (100 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: Λ_c = 4 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl})$ = 349 cm⁻¹, m

UV (2.5 x 10⁻⁴ M): λ_{max} (ϵ) = 245 (5265), 229 (3266) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹)

Lumineszenz: grün, λ_{max} = 413, 601 nm, $\Delta\bar{\nu}$ = 16603 cm⁻¹

C₇H₉AuClN (339.57)

Ber. C 24.76 H 2.67 N 4.12 %

Gef. C 24.68 H 2.59 N 4.17 %

2,4-Lutidin-AuCl, 9:

Ausb. 55 %, Zers. > 120 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.41, s, 3 H, p-CH₃; 2.78, s, 3 H, o-CH₃; 7.15, m, 1 H,
(CDCl₃) 3-H; 7.30, m, 1 H, 5-H; 8.38, m, 1 H, 6-H

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 21.37, p-CH₃; 26.66, o-CH₃; 124.31, 5-C; 127.41, 3-C;
(CDCl₃) 151.27, 4-C; 151.93, 6-C; 158.84, 2-C

MS (EI): m/z = 107 (100 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: Λ_c = 7 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl})$ = 347 cm⁻¹, m

UV (1.9 x 10⁻⁴ M): λ_{max} (ϵ) = 244 (7741), 227 (4956) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹)

Lumineszenz [76]: rot, λ_{max} = 704 nm, $\Delta\bar{\nu}$ = 26779 cm⁻¹

C₇H₉AuClN (339.57)

Ber. C 24.76 H 2.67 N 4.12 %

Gef. C 24.68 H 2.58 N 3.88 %

2,5-Lutidin-AuCl, 10:

Ausb. 65 %, Zers. > 114 °C

¹H-NMR: δ [ppm] = 2.39, s, 3 H, m-CH₃; 2.79, s, 3 H, o-CH₃; 7.41, m, 1 H,
(CDCl₃) 3-H; 7.72, m, 1 H, 4-H; 8.41, m, 1 H, 6-H

¹³C-NMR: δ [ppm] = 17.93, m-CH₃; 26.37, o-CH₃; 126.15, 5-C; 133.46, 3-C;
(CDCl₃) 140.30, 4-C; 151.97, 6-C; 156.58, 2-C

MS (EI): m/z = 107 (100 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 11 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 338 \text{ cm}^{-1}$, m

UV ($3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 246 (5136), 228 (3372) \text{ nm } (l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Lumineszenz: grün, $\lambda_{\text{max}} = 433, 635 \text{ nm}$, $\Delta\bar{\nu} = 17556 \text{ cm}^{-1}$

C₇H₉AuClN (339.57)

Ber. C 24.76 H 2.67 N 4.12 %

Gef. C 24.68 H 2.58 N 4.16 %

2,6-Lutidin-AuCl, 11:

Ausb. 55 %, Zers. > 106 °C

¹H-NMR: δ [ppm] = 2.91, s, 6 H, CH₃; 7.33, m, 2 H, 3-H, 5-H; 7.79, m, 2 H, 4-H
(CDCl₃)

¹³C-NMR: δ [ppm] = 27.35, CH₃; 123.34, m-py; 139.61, 4-C; 159.55, o-py
(CDCl₃)

MS (EI): m/z = 107 (100 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 348 \text{ cm}^{-1}$, m

UV ($3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 249 (4550), 228 (227) \text{ nm } (l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Lumineszenz: orange, $\lambda_{\text{max}} = 653 \text{ nm}$, $\Delta\bar{\nu} = 24847 \text{ cm}^{-1}$

C₇H₉AuClN (339.57)

Ber. C 24.76 H 2.67 N 4.12 %

Gef. C 24.51 H 2.74 N 4.05 %

3,4-Lutidin-AuCl, 12:

Ausb. 61 %, Zers. > 117 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.33, s, 3 H, m-CH₃; 2.37, s, 3 H, p-CH₃; 7.32, m, 1 H, (CDCl₃) 5-H; 8.29, m, 2 H, 2-C, 6-H

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 16.66, m-CH₃; 19.71, p-CH₃; 127.29, 5-C; 136.09, 3-C; (CDCl₃) 149.11, 4-C; 151.24, 6-C; 151.37, 2-C

MS (EI): m/z = 107 (100 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: Λ_c = 13 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl})$ = 349 cm⁻¹, m

UV (3.5 x 10⁻⁴ M): λ_{max} (ϵ) = 242 (8334), 228 (5215) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹)

Lumineszenz: grün, λ_{max} = 457 nm, $\Delta\bar{\nu}$ = 19440 cm⁻¹

C₇H₉AuClN (339.57)

Ber. C 24.76 H 2.67 N 4.12 %

Gef. C 24.70 H 2.60 N 4.17 %

3,5-Lutidin-AuCl, 13:

Ausb. 57 % Fp. 149 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.38, s, 6 H, CH₃; 7.61, m, 2 H, 4-H; 8.24, m, 2 H, 2-C, 6-H (CDCl₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 18.30, CH₃; 136.49, 3-C, 5-C; 141.20, 4-C; 149.39, 2-C, 6-C (CDCl₃)

MS (EI): m/z = 107 (100 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: Λ_c = 9 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl})$ = 351 cm⁻¹, m

UV (2.2 x 10⁻⁴ M): λ_{max} (ϵ) = 244 (5236), 228 (3770) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹)

Lumineszenz: grün-gelb, λ_{max} = 476 nm, $\Delta\bar{\nu}$ = 19975 cm⁻¹

C₇H₉AuClN (339.57)

Ber. C 24.76 H 2.67 N 4.12 %

Gef. C 24.07 H 2.73 N 4.17 %

2,4,6-Kollidin-AuCl, 14:

Ausb. 83 %, Zers. > 180 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.36, s, 3 H, p-CH₃; 2.84, s, 6 H, o-CH₃;

(CDCl₃) 7.12, m, 2 H, 3-H, 5-H

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 21.14, p-CH₃; 27.11, o-CH₃; 124.24, 3-C, 5-C; 151.94, 4-C;

(CDCl₃) 158.75, 2-C, 6-C

MS (EI): m/z = 121 (100 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: Λ_c = 18 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

IR: $\tilde{\nu}$ (AuCl) = 346 cm⁻¹, m

UV (3.1 x 10⁻⁴ M): λ_{max} (ϵ) = 246 (6947), 227 (3910) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹)

Lumineszenz [76]: orange, λ_{max} = 667 nm, $\Delta\bar{\nu}$ = 25658 cm⁻¹

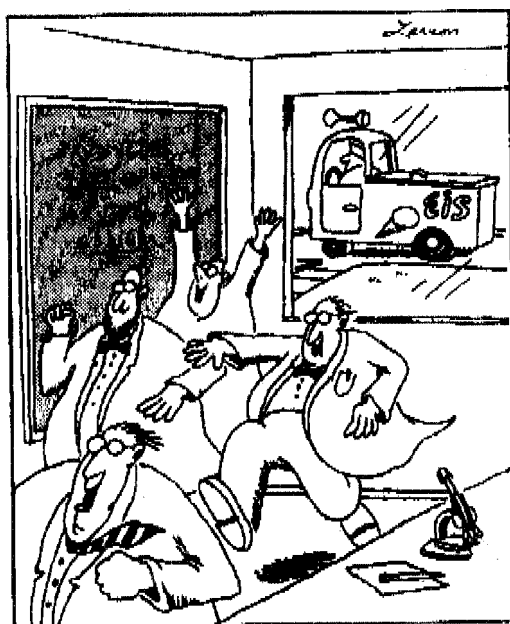
C₈H₁₁AuClN (353.60)

Ber. C 27.17 H 3.14 N 3.96 %

Gef. C 26.97 H 3.05 N 3.71 %

Bis(2,4,6-kollidin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 15

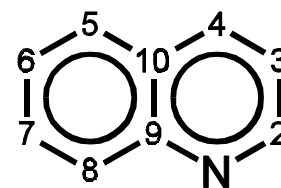
s. S. 180



Chinolin-AuCl, 16:

Ausb. 60 %, Zers. > 141 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 7.62, m, 1 H, 3-H; 7.74, m, 1 H,
 (CDCl₃) 6-H; 7.95, m, 1 H, 7-H; 8.01, m,
 1 H, 5-H; 8.58, m, 1 H, 4-H; 8.89,
 m, 1 H, 8-H; 9.03, m, 1 H, 2-H

**Abb. 83** Numerierungs-
schema für
Chinolin

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 122.19, 3-C; 128.40, 6-C; 128.68, 5-C; 128.99, 10-C; 130.05,
 (CDCl₃) 7-C; 132.36, 8-C; 140.21, 4-C; 146.25, 9-C; 153.71, 2-C

MS (EI): m/z = 129 (100 % [M-AuCl])Leitfähigkeit: Λ_c = 9 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl})$ = 358 cm⁻¹, mUV (1.9 x 10⁻⁴ M): λ_{max} (ϵ) = 237 (17820), 308 (7128) nm (l mol⁻¹ cm⁻¹)C₉H₇AuClN (361.58)

Ber. C 29.90 H 1.95 N 3.87 %

Gef. C 29.83 H 1.98 N 3.85 %

Bis(pyrrolidin)gold(I)chlorid-bis[chloro(pyrrolidin)gold(I)], 17a,

(zweite Kristallfraktion, Kristallisation bei Raumtemperatur)

Ausb. einige Kristalle, Zers. > 0 °C, stabil in der Mutterlauge

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.85, b, 16 H, β -CH₂; 3.08, b, 8 H, 3.50, b, 8 H, α -CH₂
 (CDCl₃)

MS (EI): m/z = 71 (30 % [M-C₁₂H₂₇Au₃Cl₃N₃])IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl})$ = 348 cm⁻¹, w; $\tilde{\nu}(\text{NH})$ = 3098 cm⁻¹, bC₁₆H₃₆Au₃Cl₃N₄ (981.74)

Ber. C 19.57 H 3.70 N 5.71 %

Gef. C 19.15 H 3.63 N 5.64 %

Bis(pyrrolidin)gold(I)chlorid, 17b:

Ausb. 85 %, Zers. bei RT

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.90, b, 4 H, β -CH₂; 3.00, b, 2 H, 3.54, b, 2 H, α -CH₂
(CDCl₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 23.62, β -CH₂; 52.45, α -CH₂
(CDCl₃)

MS (FAB, pos.): m/z = 72 (100 % [K-C₄H₈NAu]⁺)

Leitfähigkeit: Λ_c = 24 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

C₈H₁₈AuClN₂ (374.66) · 0.75 CH₂Cl₂

Ber. C 25.03 H 4.71 N 7.08 %

Gef. C 23.95 H 4.67 N 7.05 %

Bis(piperidin)gold(I)chlorid, 18:

Ausb. 91 %, Zers. > 86 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.73, m, 6 H, β -, γ -CH₂; 3.25, m, 4 H, α -CH₂
(CDCl₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 23.41, γ -CH₂; 26.52, β -CH₂, 53.50, α -CH₂
(CDCl₃)

MS (EI): m/z = 85 (54 % [M-C₃H₁₁NAuCl])

IR: $\tilde{\nu}(\text{NH})$ = 3180 cm⁻¹, m

Leitfähigkeit: Λ_c = 17 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

C₁₀H₂₂AuClN₂ (402.72)

Ber. C 29.82 H 5.51 N 6.96 %

Gef. C 29.34 H 5.35 N 7.06 %

Bis(piperidin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 19

s. S. 180

Chloro(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)gold(I), 20:

Ausb. 53 %, Zers. > 122 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.44, s, 6 H, CH_3 ; 1.48, m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$; 1.57, s, 6 H, CH_3 ;
(CDCl_3) 1.65, m, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$; 1.76, m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$; 4.6, b, NH

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 17.12, $\gamma\text{-CH}_2$; 28.14, CH_3 ; 34.72, CH_3 ; 37.26, $\beta\text{-CH}_2$;
(CDCl_3) 59.27, $\alpha\text{-CH}_2$ (Zuordnung durch C-H-Korrelation)

MS (EI): m/z = 126 (100 % [$\text{M-CH}_3\text{-AuCl}$]), 141 (2 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 338 \text{ cm}^{-1}$, m

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{AuClN}$ (373.68)

Ber. C 28.93 H 5.12 N 3.75 %

Gef. C 28.85 H 5.08 N 3.51 %

Chloro(4-methylpiperidin)gold(I), 21:

Ausb. 55 %, Zers. > 67 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 0.87, d, 3 H, 0.93, d, 3 H, CH_3 ; 1.28, m, 1 H, $\beta\text{-CH}_2$;
(CDCl_3) 1.45, b, 1 H, $\gamma\text{-CH}$; 1.63, m, 1 H, $\gamma\text{-CH}$; 1.67, m, 3 H,
 $\beta\text{-CH}_2$; 3.01, m, 2 H, 3.36, m, 1 H, 3.52, m, 1 H, $\alpha\text{-CH}_2$;
5.5, b, NH (Zuordnung durch CH-Korrelation)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 21.60, 21.65, CH_3 ; 29.93, 30.14 $\gamma\text{-CH}_2$; 34.17, 35.26, $\beta\text{-CH}_2$;
(CDCl_3) 52.28, 53.72, $\alpha\text{-CH}_2$ [Verdopplung der Signalanzahl durch
zwei Konformere (*cis* und *trans*)]

MS (EI): m/z = 98 (100 % [M-AuCl-H])

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 21 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 337 \text{ cm}^{-1}$, m; $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3197 \text{ cm}^{-1}$, m

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AuClN}$ (331.60)

Ber. C 21.73 H 3.95 N 4.22 %

Gef. C 23.99 H 4.27 N 4.34 %

Bis(morpholin)gold(I)chlorid, 22:

Ausb. 76 %, Zers. > 72 °C

MS (EI): $m/z = 87$ (100 % $[M - C_4H_9NOAuCl]$)

IR: $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3195 \text{ cm}^{-1}$, m

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 22 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$C_8H_{18}AuClN_2O_2$ (406.66)

Ber. C 23.63 H 4.46 N 6.89 %

Gef. C 23.41 H 4.42 N 7.49 %

Bis(piperazin)gold(I)chlorid, 23

s. S. 177

Diethylamin-AuCl, 24:

Ausb. 95 %, Zers. bei RT

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.39, b, 6 H, CH_3 ; 3.02, b, 4 H, CH_2 ; 4.9, b, NH
(CDCl_3)

MS (EI): $m/z = 73$ (34 % $[M - AuCl]$)

$C_4H_{11}AuClN$ (305.56)

Ber. C 15.72 H 3.63 N 4.58 %

Gef. C 15.68 H 3.69 N 4.63 %

Chloro(dicyclohexylamin)gold(I), 25:

Ausb. 75 %, Zers. > 114 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.26, 1.58, m, 12 H, 3-CH₂, 4-CH₂; 1.84, m, 4 H, 2'-CH₂;
(CDCl₃) 2.12, 2.24, m, 4 H, 2-CH₂; 2.99, m, 2 H, CH; 4.9, b, NH

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 25.05, 3-C; 35.50, 4-C; 34.82, 2-C; 58.57, 1-C.
(CDCl₃)

MS (EI): m/z = 181 (16 % [M-AuCl])

Leitfähigkeit: Λ_c = 8 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

IR: $\tilde{\nu}$ (AuCl) = 345 cm⁻¹, m; $\tilde{\nu}$ (NH) = 3161 cm⁻¹

C₁₂H₂₃AuClN (413.74)

Ber. C 34.84 H 5.60 N 3.39 %

Gef. C 34.86 H 5.55 N 3.34 %

Bis(dicyclohexylamin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 26

s. S. 181

Bis(cyclohexylamin)gold(I)chlorid, 27:

Ausb. 88 %, Zers. > 137 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.16, m, 12 H, CH₂ (ax.); 1.77, m, 10 H, CH₂ (äq.);
(CDCl₃) 2.62, m, 2 H, CH; 4.5, b, NH₂

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 26.95, 3-C; 31.06, 4-C; 35.54, 2-C; 55.69, 1-C
(CDCl₃)

MS (EI): m/z = 99 (19 % [M-C₆H₁₃NAuCl])

IR: $\tilde{\nu}$ (NH) = 3035, ca. 3150 cm⁻¹, m

Leitfähigkeit: Λ_c = 9 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

C₁₂H₂₆AuClN₂ (430.77)

Ber. C 33.46 H 6.08 N 6.50 %

Gef. C 33.57 H 6.07 N 6.52 %

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 28

s. S. 181

Bis(benzylamin)gold(I)chlorid, 29:

Ausb. 82 %, Zers. > 149 °C

MS (EI): $m/z = 107$ (65 % $[M-C_7H_9NAuCl]$)

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 344 \text{ cm}^{-1}$, m; $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3028, 3134 \text{ cm}^{-1}$, m

$C_{14}H_{18}AuClN_2$ (446.73)

Ber. C 37.64 H 4.06 N 6.27 %

Gef. C 37.91 H 4.05 N 6.33 %

Chloro(1-phenylethylamin)gold(I), 30:

Ausb. 46 %, Zers. > 123 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.38, 1.41, s, 3 H, CH_3 ; 4.12, dd, 1 H, CH; 7.35, m, 5 H, Ph;
(CDCl_3)

MS (EI): $m/z = 106$ (100 % $[M-\text{CH}_3-\text{AuCl}]$), 121 (2 % $[M-\text{AuCl}]$)

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 329 \text{ cm}^{-1}$, m

$C_8H_{11}AuClN$ (353.60)

Ber. C 27.17 H 3.14 N 3.96 %

Gef. C 27.36 H 3.09 N 3.77 %

Chloro(3-iodbenzylamin)gold(I), 31:

Ausb. 49 %, Zers. > 119 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 3.96, m, 2 H, CH_2 ; 7.18, m, 1 H, m-Ph; 7.44, m, 1 H, p-Ph;
(d_6 -DMSO) 7.67, m, 1 H, o₆-Ph; 7.84, m, 1 H, o₂-Ph, 5.8, b, NH_2

MS (EI): m/z = 106 (100 % [M-I-AuCl]), 233 (32 % [M-AuCl])

IR: $\tilde{\nu}(\text{AuCl}) = 327 \text{ cm}^{-1}$, m; $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3204, 3254 \text{ cm}^{-1}$, m

$\text{C}_7\text{H}_8\text{AuClNI}$ (465.47)

Ber. C 18.06 H 1.73 N 3.01 Cl 7.62 %

Gef. C 17.74 H 1.68 N 2.87 Cl 7.64 %

7.2.3 Darstellung von Piperazin-AuCl, 23 (L = festes Amin)

(tht)AuCl (160 mg, 0.5 mmol bzw. 320 mg, 1 mmol) wird zu einer Lösung von überschüssigem (50 %) Piperazin in Ethanol (10 ml) gegeben. Die Suspension wird unter Lichtausschluß bei RT ca. 1 h gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether und Kühlung für mindestens 1 h bei -18 °C wird der schwach grau gefärbte Niederschlag abfiltriert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ umkristallisiert.

Ausb. 75 %, Zers. > 109 °C.

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.94, m, 8 H, CH_2

MS (EI): m/z = 86 (66 % [M-AuCl])

IR: $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3203 \text{ cm}^{-1}$, m

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{AuClN}_2$ (318.56)

Ber. C 15.08 H 3.16 N 8.79 %

Gef. C 15.54 H 3.28 N 8.94 %

7.2.4 Pentafluorphenyl(3-picolin)gold(I), 4:

(tht)AuC₆F₅ (226 mg, 0.5 mmol) wird in 5 ml 3-Picolin gelöst und unter Lichtausschluß bei RT für 1 h gerührt. Nach Zugabe von 50 ml PE und Kühlung für 12 h bei -18 °C erhält man lichtempfindliche, farblose Kristalle.

Ausb. 90 %, Zers. > 114 °C

¹H-NMR: δ [ppm] = 2.46, s, 3 H, CH₃; 7.50, m, 1 H, 5-H; 7.81, m, 1 H, 4-H;

(CDCl₃) 8.47, m, 2 H, 2-H, 6-H

¹³C-NMR: δ [ppm] = 18.48, CH₃; 125.69, 5-C; 136.27, m-C₆F₅; 136.73, 3-C;

(CDCl₃) 140.43, 4-C; 148.42, 6-C; 151.39, 2-C

¹⁹F-NMR: δ [ppm] = -116.4, m, o-F; -159.8, m, p-F; -163.3, m, m-F

(CDCl₃)

MS (EI): m/z = 93 (100 %, [M-AuC₆F₅]), 168 (7 %, [M-AuC₆H₆N]),

197 (2 %, [M-C₆F₅-C₆H₇N]), 290 (4 %, [M-C₆F₅]),

364 (5 %, [M-C₆H₇N]), 457 (14 %, [M])

C₁₂H₇AuF₅N (457.15)

Ber. C 31.53 H 1.54 N 3.06 %

Gef. C 31.51 H 1.60 N 3.08 %

7.2.5 Allgemeine Versuchsdurchführung für die Darstellung der Komplexe L₂Au⁺ SbF₆⁻, mit L = flüssiges Amin

LAuCl oder L₂Au⁺ Cl⁻ (0.5 mmol) wird in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1 ml desamins (L) versetzt. AgSbF₆ (344 mg, 1 mmol) wird dazugegeben und die Suspension unter Lichtausschluß bei RT für 1 h gerührt. Das entstandene AgCl wird über MgSO₄ abfiltriert, die Lösung mit PE versetzt und für 12 h bei -18 °C im Kühlschrank gelagert. Man erhält farblose, lichtempfindliche Kristalle.

7.2.6 Charakterisierung der Komplexe

Bis(2-picolin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 2:

Ausb. 39 %, Zers. > 142 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.09, s, CH_3 ; 7.27, m, 1 H, 3-H; 7.37, m, 1 H, 5-H;

(d_6 -DMSO) 7.77, m, 1 H, 4-H; 8.50, m, 1 H, 6-H

MS (FAB pos.): m/z = 94 (30 % $[\text{K-C}_6\text{H}_6\text{NAu}]^+$), 290 (18 % $[\text{K-C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$),
383 (100 % $[\text{K}]^+$)

MS (FAB neg.): m/z = 235 (100 % $[\text{A}]^-$)

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$ (618.96)

Ber. C 23.29 H 2.28 N 4.53 %

Gef. C 22.31 H 2.17 N 4.33 %

Bis(3-picolin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 5:

Ausb. 88 %, Zers. > 186 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.49 s, 3 H, CH_3 ; 7.77, m, 1 H, 5-H; 8.18, m, 1 H, 4-H;

(d_6 -Aceton) 8.70, m, 1 H, 6-H; 8.76, m, 1 H, 2-H

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 18.25, CH_3 ; 127.63, 5-C; 138.94, 3-C; 143.29, 4-C;

(d_6 -Aceton) 150.82, 6-C; 153.52, 2-C

MS (FAB pos.): m/z = 94 (89 % $[\text{K-C}_6\text{H}_6\text{NAu}]^+$), 290 (15 % $[\text{K-C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$),
383 (100 % $[\text{K}]^+$)

MS (FAB neg.): m/z = 235 (100 % $[\text{A}]^-$)

Leitfähigkeit: $\Lambda_c = 140 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Lumineszenz: schwach grün

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{AuN}_2\text{SbF}_6$ (618.96)

Ber. C 23.29 H 2.28 N 4.53 %

Gef. C 23.19 H 2.14 N 4.53 %

Dichloro[bis(3-picolin)]gold(III)-hexafluoroantimonat, 6:

6 ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{AuCl}_2\text{N}_2\text{SbF}_6$) wurde als Gemisch mit **5** erhalten, als **3** mit AgSbF_6 ohne Zugabe von 3-Picolin wie unter 7.2.5 umgesetzt wurde

Bis(2,4,6-kollidin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 15:

Ausb. 30 %, Zers. > 173 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2.47, s, 3 H, p- CH_3 ; 3.00, m, 6 H, o- CH_3 ;

(d_6 -Aceton) 7.47, m, 2 H, 3-C, 5-C

MS (FAB pos.): m/z = 122 (62 % [$\text{K-C}_8\text{H}_{10}\text{NAu}$] $^+$), 318 (22 % [$\text{K-C}_8\text{H}_{10}\text{N}$] $^+$),
439 (100 % [K] $^+$)

MS (FAB neg.): m/z = 235 (100 % [A] $^-$)

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$ (675.07)

Ber. C 28.47 H 3.28 N 4.15 %

Gef. C 28.31 H 3.19 N 4.12 %

Bis(piperidin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 19:

Ausb. 30 %, Zers. > 173 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1.75, m, 6 H, β -, γ - CH_2 ; 3.24, m, α - CH_2 ; 4.4, b, NH

MS (FAB pos.): m/z = 86 (18 % [$\text{K-C}_5\text{H}_{10}\text{NAu}$] $^+$), 282 (2 % [$\text{K-C}_5\text{H}_{11}\text{N}$] $^+$),
367 (100 % [K] $^+$)

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$ (603.01)

Ber. C 19.92 H 3.68 N 4.65 %

Gef. C 19.81 H 3.70 N 4.59 %

Bis(dicyclohexylamin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 26:

Ausb. 59 %, Zers. > 112 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.07 – 2.98, 40 H, CH_2 ; 3.25, m, 4 H, CH; 5.3, b, NH
(d_6 -Aceton)

MS (FAB pos.): m/z = 559 (100 % $[\text{K}]^+$)

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$ (795.35)

Ber. C 36.24 H 5.83 N 3.52 %

Gef. C 36.12 H 5.82 N 3.44 %

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-hexafluoroantimonat, 28:

Ausb. 23 %, Zers. > 74 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.16 – 2.28, 20 H, CH_2 ; 3.81, m, 2 H, CH; 5.5, b, NH
(d_6 -Aceton)

MS (FAB pos.): m/z = 100 (100 % $[\text{K}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NAu}]^+$), 395 (42 % $[\text{K}]^+$)

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{AuF}_6\text{N}_2\text{Sb}$ (631.06) \cdot 0.5 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$

Ber. C 26.47 H 4.81 N 5.14 %

Gef. C 27.72 H 5.39 N 5.10 %

7.3 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 3

Bis(cyclohexamin)gold(I)-di(methansulfonyl)amid, 32:

(CyNH₂)₂Au⁺ Cl⁻ (0.5 mmol, 215 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Di(methansulfonyl)amidsilber(I) (0.55 mmol, 154 mg) wird in 10 % Überschuß dazugegeben. Unter Lichtausschluß läßt man bei RT 2 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt. Die klare Lösung wird mit Diethylether (40 ml) versetzt und für 12 h bei -18 °C in den Kühlschrank gestellt. Man erhält farblose Kristalle.

Ausb. 59 %, Zers. > 123 °C

¹H NMR: δ [ppm] = 1.29, m, 10 H, CH₂ (ax.); 1.66, m, 2 H, 4-CH₂ (äq.);

(CDCl₃) 1.80, m, 4 H, 3-, 3'-CH₂ (äq.); 2.08, m, 4 H, 2-, 2'-CH₂ (äq.);

3.00, m, 2 H, CH; 3.08, s, 6 H, CH₃; 4.5, b, NH₂

MS (FAB pos.): m/z = 395 (100 % [K]⁺)

MS (FAB neg.): m/z = 172 (100 % [A]⁻)

Leitfähigkeit: Λ_c = 79 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

C₁₄H₃₂AuN₃O₄S₂ (567.52)

Ber. C 29.63 H 5.68 N 7.40 S 11.30 %

Gef. C 27.26 H 5.44 N 7.09 S 12.74 %

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-*o*-benzo-disulfonamid, 33:

(CyNH₂)₂Au⁺ Cl⁻ (0.5 mmol, 215 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. *o*-Benzo-disulfonamid (0.5 mmol, 163 mg) wird dazugegeben. Unter Lichtausschluß läßt man bei RT 2 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und mit MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der weiße Rückstand wird aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

Ausb. 57 %, Zers. > 73 °C.

¹H NMR: δ [ppm] = 1.22, m, 10 H, CH₂ (ax.); 1.58, m, 2 H, 4-CH₂ (äq.);
(CDCl₃) 1.73, m, 4 H, 3-, 3'-CH₂ (äq.); 2.02, m, 4 H, 2-, 2'-CH₂ (äq.);
3.08, m, 2 H, CH; 4.4, b, NH₂; 5.30, s, 2 H, CH₂Cl₂; 7.71, m,
2 H, β-Ph; 7.86, m, 2 H, α-Ph

MS (FAB pos.): m/z = 100 (100 % [K-C₆H₁₂NAu]⁺); 395 (71 % [K]⁺)

MS (FAB neg.): m/z = 218 (100 % [A]⁻)

C₁₈H₃₀AuN₃O₄S₂ (613.55) · 0.75 CH₂Cl₂

Ber. C 33.25 H 4.69 N 6.20 S 9.47 %

Gef. C 33.24 H 4.65 N 6.25 S 10.90 %

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amid, 34:

(CyNH₂)₂Au⁺ Cl⁻ (0.5 mmol, 215 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amidsilber(I) (0.55 mmol, 260 mg) wird in 10 % Überschuß dazugegeben. Nach Zugabe von Cyclohexylamin (5 ml) läßt man unter Lichtausschluß bei RT 3.5 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und mit MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert. Man erhält einen hellgelb gefärbten Niederschlag

Ausb. 57 %, Zers. > 88 °C.

¹H NMR: δ [ppm] = 1.17, m, 10 H, CH₂ (ax.); 1.58, m, 2 H, 4-CH₂ (äq.); 1.70, (d₆-DMSO) m, 4 H, 3-, 3'-CH₂ (äq.); 1.96, m, 4 H, 2-, 2'-CH₂ (äq.); 2.81, m, 2 H, CH; 5.4, b, NH₂; 7.42, m, 4 H, m-Ph; 7.63, m, 4 H, o-Ph

MS (FAB pos.): m/z = 100 (44 % [K-C₆H₁₂NAu]⁺)

MS (FAB neg.): m/z = 363 (100 % [A-H]⁻)

C₂₄H₃₄AuCl₂N₃O₄S₂ (760.56)

Ber. C 37.90 H 4.51 N 5.52 Cl 9.32 S 8.43 %

Gef. C 32.30 H 4.05 N 4.58 Cl 10.73 S 8.14 %

Bis(cyclohexylamin)gold(I)-di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amid, 35:

(CyNH₂)₂Au⁺ Cl⁻ (0.5 mmol, 215 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amidsilber(I) (0.55 mmol, 361 mg) wird in 10 % Überschuß dazugegeben. Unter Lichtausschluß läßt man bei RT 2 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt und mit MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Das Silberchlorid wird mit CH₂Cl₂ gewaschen, der Rückstand im Kolben in CH₂Cl₂ aufgenommen und vom unlöslichen Silbersalz getrennt. Die vereinigten klaren Lösungen werden eingeeengt und mit PE versetzt und für 12 h bei -18 °C im Kühlschrank gelagert.

Erhalten wurden 91 mg eines hellgelben Feststoffs (Zers. > 97 °C), bei dem es sich nach Röntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse (s.u.) um ein Gemisch aus **35** und **39** handelt.

C₂₄H₃₄AuI₂N₃O₄S₂ (943.46)

Ber. C 30.55 H 3.63 N 4.45 S 6.80 %

Gef. C 47.10 H 6.41 N 7.01 S 8.24 %

Bis(pyrrolidin)gold(I)-bis(di(methansulfonyl)amid)argentat(I), 36:

Di(methansulfonyl)amidsilber(I) (1 mmol, 280 mg) wird in 10 ml MeCN gelöst. Nach 10 min wird $(\text{pyrr})_2\text{Au}^+ \text{Cl}^-$ (0.5 mmol, 187 mg) dazugegeben. Man läßt unter Lichtausschluß bei RT 1 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte über MgSO_4 abgetrennt und mit MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

Ausb. 81 %, Zers. $> 104^\circ\text{C}$

^1H NMR: δ [ppm] = 1.87, m, 8 H, $\beta\text{-CH}_2$; 2.99, m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$; 3.12, s, (CDCl₃) 12 H, CH₃; 3.54, m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$

MS (FAB pos.): m/z = 72 (18 % $[\text{K-C}_4\text{H}_8\text{NAu}]^+$); 339 (100 % $[\text{K}]^+$)

MS (FAB neg.): m/z = 172 (100 % $[\text{A-C}_2\text{H}_6\text{AgO}_4\text{S}_2]^-$); 450 (52 % $[\text{A-H}]^-$); 452 (58 % $[\text{A} + \text{H}]^-$)

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{AgAuN}_4\text{O}_8\text{S}_4$ (791.49)

Ber. C 18.21 H 3.82 N 7.08 S 16.21 %

Gef. C 17.28 H 3.74 N 6.78 S 17.38 %

Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), 37:

(tht)AuCl (0.5 mmol, 160 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Di(methansulfonyl)amidsilber(I) (0.5 mmol, 140 mg) wird dazugegeben. Man läßt unter Lichtausschluß bei RT 1.5 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte über MgSO₄ abgetrennt und mit 5 ml MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

Ausb. 66 %, Zers. > 110 °C

¹H NMR: δ [ppm] = 1.15, b, 4 H, β-CH₂; 2.14, b, 4 H, α-CH₂; 2.45, s,
(d₆-DMSO) 6 H, CH₃

MS (FAB pos.): m/z = 285 (100 % [K]⁺); 373 (74 % [K + C₄H₈S]⁺);
458 (90 % [KA + H]⁺)

MS (FAB neg.): m/z = 172 (100 % [A]⁻)

Leitfähigkeit: Λ_c = 4 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹

C₆H₁₄AuNO₄S₃ (457.35)

Ber. C 15.76 H 3.09 N 3.06 %

Gef. C 15.89 H 3.02 N 2.89 %

Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), 38:

(tht)AuCl (0.5 mmol, 160 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amid)silber(I) (0.5 mmol, 236 mg) wird dazugegeben. Man läßt unter Lichtausschluß bei RT 3 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte über MgSO₄ abgetrennt und mit 5 ml MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/Diethylether umkristallisiert. Man erhält einen grauen Feststoff. Nach Umkristallisation aus MeCN/Diethylether werden farblose Kristalle erhalten.

Ausb. 5 %, Zers. > 92 °C.

¹H NMR: δ [ppm] = 2.13, m, 4 H, β-CH₂; 3.37, m, 4 H, α-CH₂; 7.38, m, (CDCl₃) 4 H, m-Ph; 7.84, m, 4 H, o-Ph

MS (FAB pos.): m/z = 285 (41 % [K]⁺); 373 (100 % [K+C₄H₈S]⁺);

650 (14 % [KA+H]⁺)

MS (FAB neg.): m/z = 363 (100 % [A-H]⁻)

C₁₆H₁₆AuCl₂NO₄S₃ (650.38)

Ber. C 29.55 H 2.48 N 2.15 S 14.79 %

Gef. C 33.88 H 2.53 N 2.21 S 16.72 %

Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I), 39:

(tht)AuCl (0.5 mmol, 160 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amidsilber(I) (0.55 mmol, 361 mg) wird in 10 % Überschuß dazugegeben. Man läßt unter Lichtausschluß bei RT 1.5 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte über MgSO₄ abgetrennt und mit 10 ml MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert (nach Abtrennung des Silbersalzes aus der CH₂Cl₂-Lösung). Man erhält farblose Kristalle.

Ausb. 8 %, Zers. > 141 °C.

¹H NMR: δ [ppm] = 2.22, m, 4 H, β-CH₂; 3.45, m, 4 H, α-CH₂; 7.64,

(CDCl₃) 4 H, m-Ph; 7.88, m, 4 H, o-Ph

MS (FAB pos.): m/z = 285 (16 % [K]⁺); 373 (13 % [K+C₄H₈S]⁺); 833 (2 % [KA])

MS (FAB neg.): m/z = 547 (100 % [A-H]⁻)

C₁₆H₁₆AuI₂NO₄S₃ (833.28)

Ber. C 23.06 H 1.94 N 1.68 S 11.54 %

Gef. C 24.63 H 1.97 N 3.28 S 11.40 %

Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) Dichlormethan-solvat, 39a:

Ausb.: wenige Kristalle, erhalten im Gemisch mit 35

7.4 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 4

Bis[diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan]gold(I)chlorid, **40**:

Zu einer Lösung von (tht)AuCl (0.5 mmol, 160 mg) in Aceton (10 ml) wird bei 0 °C unter Stickstoff langsam eine Lösung von dppmSe (1 mmol, 464 mg) in Toluol (20 ml) getropft. Bei RT läßt man noch 1 h rühren. Die Lösung wird über MgSO₄/Kieselgel filtriert und trockengezogen. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Diethylether erhält man farblose Kristalle. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus CHCl₃/Diethylether (**40a**) bzw. Ethanol/Diethylether (**40b**) erhalten.

Ausb.: 62 %, Fp. 243 °C.

¹H-NMR: δ [ppm] = 4.53, dd, 4 H, CH₂; 7.26, m, 24 H, m-, p-Ph; 7.79, (CDCl₃) m, 8 H, o-Ph (P^{III}); 7.94, m, 8 H, o-Ph (P^V)

¹³C-NMR: δ [ppm] = ca. 36.4, CH₂; 125.26 – 133.66, Ph (CDCl₃)

³¹P-NMR: δ [ppm] = 28.20, t, P^{III}; 37.05, t, P^V; (A₂X₂); (CDCl₃) J_{PP} = 29 Hz, ¹J_{PSe} = 678 Hz (⁷⁷Se-Satelliten)

⁷⁷Se-NMR: δ [ppm] = -285.09 (AXY₂) (CDCl₃)

¹J_{SeP} = 678 Hz (J_{AX}), J_{SeP} = 20 Hz (J_{AY})

MS (FAB, pos.): m/z = 383 (42 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se₂-Au-H]⁺);
581 (22 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se₂]⁺);
661 (89 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se]⁺);
741 (21 % [K-C₂₅H₂₂P₂]⁺);
1125 (100 % [K]⁺)

IR: $\tilde{\nu}(\text{PSe}) = 528 \text{ cm}^{-1}$, m

C₅₀H₄₄AuClP₄Se₂ (1159.13)

Ber. C 51.81 % H 3.83 %

Gef. C 51.51 % H 3.91 %

**Diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan(pentafluorphenyl)gold(I),
41:**

Unter Stickstoff löst man dppmSe (0.5 mmol, 232 mg) in CH_2Cl_2 (30 ml) und gibt (tht)AuC₆F₅ (0.55 mmol, 249 mg) in 10 % Überschuß dazu. Die klare Lösung wird 1 h bei RT gerührt, dann über MgSO₄/Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird aus CH_2Cl_2 /PE umkristallisiert.

Ausb.: 46 %, Fp. 133 °C

¹H-NMR: δ [ppm] = 3.96, dd, 2 H, CH₂; 7.36, m, 12 H, m-, p-Ph;
(CDCl₃) 7.69, 8 H, o-Ph

³¹P-NMR: δ [ppm] = 27.25, dt, Ph₂PAuC₆F₅; 28.54, d, Ph₂PSe;
(CDCl₃) ²J_{PP} = 28 Hz, ¹J_{PSe} = 742 Hz (⁷⁷Se-Satelliten)

¹⁹F-NMR: δ [ppm] = -163.17, td, m; -159.87, t, p; -114.82, dt, o
(CDCl₃) ³J_{FF} = 20 Hz, ⁴J_{PF} = 9 Hz, ⁴J_{PF} = 7 Hz

MS (EI): m/z = 167 (100 % [M-C₂₅H₂₂P₂SeAu]);
384 (9 % [M-C₆F₅Au-Se]);
464 (23 % [M-C₆F₅Au])

C₃₁H₂₂AuF₅P₂Se (827.38)

Ber. C 45.00 % H 2.68 %

Gef. C 45.00 % H 2.68 %

Bis[diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan]silber(I)chlorid, 42:

Unter Stickstoff löst man dppmSe (2 mmol, 928 mg) in Aceton (50 ml) und gibt AgCl (1 mmol, 144 mg) dazu. Die Suspension rührt man unter Lichtausschluß bei RT 4 h. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird der weiße Rückstand aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man aus CH₂Cl₂/PE (**42a**) bzw. Ethanol/Diethylether (**42b**)

Ausb.: 67 %, Fp. 230 °C

¹H-NMR: δ [ppm] = 4.05, dd, 4 H, CH₂; 7.26, m, 24 H, m-, p-Ph; 7.51, (CDCl₃) m, 8 H, o-Ph(Ph₂P); 7.86, m, 8 H, o-Ph(Ph₂PSe)

¹³C-NMR: δ [ppm] = 34.23, CH₂; 127.18 – 133.48, Ph (CDCl₃)

³¹P-NMR: δ [ppm] = -4.72, b, Ph₂P; 40.00, d, Ph₂PSe; (CDCl₃) ²J_{PP} = 80 Hz, ¹J_{PSe} = 658 Hz (⁷⁷Se-Satelliten)

⁷⁷Se-NMR: δ [ppm] = -338.75 (dd); (CDCl₃) ¹J_{SeP} = 658 Hz, ³J_{SeP} = 25 Hz

MS (FAB, pos.): m/z = 383 (10 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se₂-Ag-H]⁺);
491 (10 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se₂]⁺);
571 (100 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se]⁺);
651 (23 % [K-C₂₅H₂₂P₂]⁺);
1035 (34 % [K]⁺)

IR: $\tilde{\nu}(\text{PSe}) = 528 \text{ cm}^{-1}$, m

C₅₀H₄₄AgClP₄Se₂ (1070.04) · 0.5 CH₂Cl₂

Ber. C 54.52 % H 4.08 %

Gef. C 54.85 % H 4.19 %

Bis[diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan]kupfer(I)chlorid, 43:

Unter Stickstoff löst man dppmSe (2 mmol, 928 mg) in Aceton (20 ml) und gibt CuCl (1 mmol, 99 mg) dazu. Die Suspension rührt man bei RT 1 h. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert. Man erhält einen schwach gelben Feststoff.

Ausb.: 91 % Fp. 134 °C.

¹H-NMR: δ [ppm] = 3.99, dd, 4 H, CH₂; 7.24, m, 32 H, m-, p-Ph,
(CDCl₃) o-Ph(Ph₂P); 7.77, m, 8 H, o-Ph(Ph₂PSe)

¹³C-NMR: δ [ppm] = 35.58, CH₂; 127.00 – 133.09, Ph
(CDCl₃)

³¹P-NMR: δ [ppm] = -5.00, b, Ph₂P; 41.71, d, Ph₂PSe;
(CDCl₃) ²J_{PP} = 88 Hz, ¹J_{PSe} 645 Hz (⁷⁷Se-Satelliten)

⁷⁷Se-NMR: δ [ppm] = -295.80, (dd);
(CDCl₃) ¹J_{SeP} 645 Hz

MS (FAB, pos.): m/z = 447 (18 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se₂]⁺);
527 (100 % [K-C₂₅H₂₂P₂Se]⁺);
607 (24 % [K-C₂₅H₂₂P₂]⁺);
991 (50 % [K]⁺)

IR: $\tilde{\nu}(\text{PSe}) = 527 \text{ cm}^{-1}$, m

C₅₀H₄₄CuClP₄Se₂ (1025.71)

Ber. C 58.55 % H 4.32 %

Gef. C 58.33 % H 4.46 %

Chloro[diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan]kupfer(I), 44:

Unter Stickstoff löst man dppmSe (1 mmol, 464 mg) in Aceton (20 ml) und gibt CuCl (1 mmol, 99 mg) dazu. Die Suspension rührt man bei RT 1 h. Dann entfernt man das Lösemittel im Vakuum. Die in organischen Lösemitteln schwerlösliche Substanz wird einen Tag im Vakuum getrocknet.

Durch die Schwerlöslichkeit von **44** konnten für die NMR-spektroskopische Untersuchung keine Lösungen ausreichender Konzentration erhalten werden.

Ausb.: 63 %, Fp. 127 °C

MS (EI): $m/z = 384$ (15 % [M-CuCl-Se]); 464 (38 % [M-CuCl])

IR: $\tilde{\nu}(\text{PSe}) = 524 \text{ cm}^{-1}$, m

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{CuClP}_2\text{Se}$ (562.36)

Ber. C 53.40 % H 3.94 %

Gef. C 52.84 % H 3.95 %

Dichloro[diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan]zink(II), 45:

Unter Stickstoff löst man dppmSe (1 mmol, 464 mg) in Aceton (20 ml) und gibt $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 172 mg) dazu. Die Lösung rührt man 1 h bei RT. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird der weiße Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ umkristallisiert.

Ausb.: 69 %, Fp. 84 °C.

^1H -NMR: δ [ppm] = 3.64, dd, 2 H, CH_2 ; 7.36, m, 12 H, m-, p-Ph;

(CDCl_3) 7.64, m, 8 H, o-Ph

^{13}C -NMR: δ [ppm] = 29.76, CH_2 ; 124.23 – 133.88, Ph

(CDCl_3)

^{31}P -NMR: δ [ppm] = -20.43, d, Ph_2P ; 36.76, d, Ph_2PSe ;

(CDCl_3) $^2J_{\text{PP}} = 57 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PSe}} = 624 \text{ Hz}$ (^{77}Se -Satelliten)

^{77}Se -NMR: δ [ppm] = -277.02 (dd)

(CDCl_3) $^1J_{\text{SeP}} = 624 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{SeP}} = 15 \text{ Hz}$

MS (EI): m/z = 384 (25 % [$\text{M}-\text{ZnCl}_2-\text{Se}$]); 464 (36 % [$\text{M}-\text{ZnCl}_2$])

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{SeZn}$ (599.65) $\cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$

Ber. C 52.79 % H 4.00 %

Gef. C 52.79 % H 4.27 %

Bis[μ -diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methan-*P:Se*]digold(I)-diperchlorat, 46:

46 ist aus der Literatur bekannt^[139], hier wurde ein alternativer Reaktionsweg gewählt: Zu einer Lösung von [Au(tht)₂]ClO₄ (0.5 mmol, 236 mg) in CH₂Cl₂ (5 ml) wird unter Stickstoff bei RT eine Lösung von dppmSe (0.5 mmol, 232 mg) gegeben. Die Lösung wird 2 h gerührt. Dann wird Aceton (3 ml) zugefügt, die Lösung eingeengt und das Produkt mit PE ausgefällt. Man erhält einen farblosen Feststoff.

Ausb. 87 %, Zers. > 180 °C

¹H-NMR: δ [ppm] = 4.50, m, 4 H, CH₂; 7.36, m, 32 H, m-, p-Ph; 7.68, m, 8 H,
(CDCl₃) o-Ph (P^V)

³¹P-NMR: δ [ppm] = 27.22, (A₂B₂)

C₅₀H₄₄Au₂Cl₂O₈P₄Se₂

Ber. C 39.52 H 2.92 %

Gef. C 39.43 H 3.12 %

Bis(μ -[diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methanid-triphenylphosphingold(I)]-*P:Se*)digold(I)-diperchlorat, 47:

Zu einer Suspension von **46** (0.16 mmol, 243 mg) in Aceton (15 ml) tropft man bei 0 °C unter Stickstoff eine Lösung von Ph₃PAuacac (0.34 mmol, 190 mg, 5 % Überschuß) in Aceton (20 ml). Nach Erwärmung auf RT engt man die leicht gelb gefärbte, klare Lösung ein und versetzt sie mit PE. Man erhält einen hellgelben Feststoff.

Von **47** konnten für die NMR-spektroskopische Untersuchung keine Lösungen ausreichender Konzentration erhalten werden.

Ausb. 64 %, Zers. > 170 °C

MS (FAB, pos.): m/z = 383 (9 % [K-C₆₁H₅₁Au₄P₄Se₂]⁺);
459 (100 % [K-C₆₈H₅₇Au₃P₅Se₂]⁺);
841 (12 % [K-C₄₃H₃₇Au₃P₃Se₂]⁺);
921 (7 % [K-C₄₃H₃₇Au₃P₃Se]⁺);

C₈₆H₇₂Au₄Cl₂O₈P₆Se₂ (2436.05) · 2 CH₂Cl₂

Ber. C 40.56 H 2.94 %

Gef. C 40.59 H 2.84 %

Bis[μ -diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)methanid-*P:Se*]digold(I), 48:

Unter Stickstoff löst man dppm(Se)AuCl (1 mmol, 0.696 mg) in sauerstofffreiem THF (20 ml), NaH wird in ca. 80 % Überschuß mit 20 ml THF dazugegeben. Die Suspension läßt man bei 50 °C ca. 1½ Tage rühren, bis sich die Lösung von hellbraun zu gelb verfärbt hat. Dann entfernt man mit Hilfe einer Umkehrfritte das ausgefallene NaCl und das überschüssige NaH (Vernichtung mit MeOH), engt die klare gelbe Lösung ein, versetzt mit PE und stellt die sie für 12 h bei -18 °C in den Kühlschrank. Man erhält einen gelben Feststoff.

Von **48** konnten für die NMR-spektroskopische Untersuchung keine Lösungen ausreichender Konzentration erhalten werden.

Ausb. 25 %, Zers. > 215 °C

MS (FAB, pos.): m/z = 383 (38 % [M-C₂₅H₂₁P₂Se₂-2 Au]⁺);

579 (53 % [M-C₂₅H₂₂P₂Se₂-Au]⁺);

661 (46 % [M-C₂₅H₂₀P₂Se-Au]⁺);

964 (20 % [M-Se₂-Au + H]⁺);

1043 (22 % [M-Se-Au]⁺);

1123 (28 % [M-Au]⁺)

C₅₀H₄₂Au₂P₄Se₂ (1318.63)

Ber. C 45.54 H 3.21 %

Gef. C 45.01 H 3.46 %.

Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan-*P:P'*]disilber(I)-diperchlorat-Dichlormethan (1/2), 49:

Kristalle von **49** wurden nach unbeabsichtigter Selenabscheidung aus der Reaktion von dppmSe und AgClO₄ in Aceton erhalten.

Bis(diphenylphosphino)methan-diselenid, 50:

Kristalle von **50** wurden während des Versuchs erhalten, OdppmSe aus dppmSe und H_2O_2 darzustellen^[120].

7.5 Darstellung der Komplexe aus Kapitel 5**Cyclohexylaminhemihydrochlorid, 51:**

a) Dichlormethan (2 ml) wurde mit Cyclohexylamin (3 ml) überschichtet. Innerhalb von 2 Wochen wuchsen bei RT große farblose Kristalle, die nur in der Mutterlauge stabil sind (an der Luft verlieren sie Cyclohexylamin).

b) Zwei Tropfen konz. HCl wurden zu Cyclohexylamin (ca. 10 ml) gegeben. Innerhalb von 2 Wochen wuchsen bei RT kleine farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 1.17 (m), 2 H, 2-C, 2'-H (ax.); ca. 1.2, m, 1 H, 4-H (ax.);
(D_2O) 1.25, m, 2 H, 3-H, 3'-H (ax.); 1.61, m, 1 H, 4-H (äq.);
1.72, m, 2 H, 3-H, 3'-H (äq.); 1.85, m, 2 H, 2-C, 2'-H (äq.);
2.83, m, 1 H, 1-H. (Zuordnung durch C-H-Korrelation)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 25.16, 3-C; 25.74, 4-C; 33.81, 2-C; 50.77, 1-C
(D_2O)

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClN}_2$ (234.81)

Ber. C 61.38 H 11.59 N 11.93 %

Gef. C 61.14 H 10.84 N 11.94 %

4-Iodpyridin, 52:

Die Verbindung wurde nach Literaturmethoden dargestellt.^[200] Durch Sublimation wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 7.67, m, 2 H, 3-H, 5-H; 8.27, m, 2 H, 2-H, 6-H
(CDCl_3)

Pentafluorphenyl(tetrahydrothiophen)gold(I), 53:

Aus der Reaktionslösung der Umsetzung von **41** mit **53** wurden Kristalle von **53** erhalten.

Carbonyl(chloro)gold(I), 54:

Die Verbindung wurde nach Literaturmethoden dargestellt.^[194] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Reaktionslösung erhalten.

8. Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
b) S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Cryst.* **B41** (1985) 274–279.
- [2] P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Enke, Stuttgart, 1927, vgl. S. 382 ff.
- [3] K. L. Wolf, R. Wolff, *Angew. Chem.* **61** (1949) 191–201.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, vgl. S. 1 ff.
b) J.-M. Lehn, *Science*, **260** (1993) 1762–1763.
c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91–116.
d) J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 871–892.
- [5] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1053–1059.
- [6] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1041–1052.
- [7] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989, vgl. S. 204 ff.
- [8] E. Fischer, *Chem. Ber.* **27-III** (1894) 2985–2993.
- [9] U. Koert, *ChiuZ*, **31** (1997) 20–26.
- [10] C. S. Wilcox, *Design, Synthesis, and Evaluation of an Efficacious Functional Group Dyad. Methods and Limitations in the Use of NMR for Measuring Host-Guest Interactions*, in *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*, Hrsg. H.-J. Schneider, H. Dürr, VCH, Weinheim, 1991, vgl. S. 123 ff.
- [11] P. G. Jones, *Chem. Brit.* **17** (1981) 222–225.
- [12] a) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581–587.
b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 643–648.
- [13] W.-W. du Mont, *Neues zu weich-weich-Wechselwirkungen bei schweren Hauptgruppenelementen: P, Se, Te, I*, in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, Hrsg. B. Krebs, VCH, Weinheim, 1992, S. 231 ff.
- [14] J. D. Dunitz, *Thoughts on Crystals as Supermolecules*, in *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Hrsg. G. R. Desiraju, (*Perspectives in Supramolecular Chemistry, Bd. 2*), Wiley, Chichester, 1995, vgl. S. 1 ff.
- [15] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin, 1991, vgl. S. 3 ff.
- [16] *Römpf Chemie Lexikon*, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. Aufl., 1995.
- [17] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419–1433, vgl. S. 1431.
- [18] M. L. Huggins, *Angew. Chem.* **83** (1971) 163–168.

-
- [19] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 2. Aufl., 1948, Kapitel 9.
- [20] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960, vgl. S. 6.
- [21] T. Zeegers-Huyskens, P. L. Huyskens, *Intermolecular Forces*, **in** *Intermolecular Forces. An Introduction to Modern Methods and Results*. Hrsg. P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeeger-Huyskens, Springer Verlag, Berlin, 1991, vgl. S. 1 ff.
- [22] J. Donohue, *Selected Topics in Hydrogen Bonding*, **in** *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Hrsg. A. Rich, N. Davidson, Freeman, San Francisco, 1968, vgl. S. 459 ff.
- [23] a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **24** (1991) 290–296.
b) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Z. Naturforsch.* **48b** (1993) 1023–1025.
c) T. Steiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 727–734.
d) T. Steiner, *J. Mol. Struct.* **443** (1998) 149–153.
e) F. Grepioni, G. Cojazzi, S. M. Draper, N. Scully, D. Braga, *Organometallics* **17** (1998) 296–307.
f) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.* **27** (1998) 163–170.
- [24] s. z.B. R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, *Acta Cryst.* **B40** (1984) 280–288.
- [25] T. Steiner, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 891–892.
- [26] D. Henschel, *Intermolekulare und Supramolekulare Chemie mit Di(organosulfonyl)aminen: Wasserstoffbrücken in kristallinen Koordinationsverbindungen, Oniumsalzen und Kronenether-Komplexen*, Dissertation, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1996 (TU Braunschweig, 1996).
- [27] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
- [28] F. H. Allen, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 1043–1044.
- [29] a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
b) M. C. Etter, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256–261.
- [30] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **107** (1995) 1689–1708.
- [31] a) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1602–1604.
b) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **23** (1990) 11–21.
c) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* (1995), 391–400.
- [32] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **97** (1997) 597–636.
- [33] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749–757.

-
- [34] a) P. Pykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **103** (1991) 622–623.
b) P. Pykkö, W. Schneider, A. Bauer, A. Bayler, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997) 1111–1112.
- [35] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1136–1149.
b) P. Pykkö, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **3** (1997) 1458–1465.
- [36] S. G. Wang, *Relativistische Effekte und Chemische Bindung*, Dissertation, Shaker, 1994, (Universität-Gesamthochschule Siegen, 1994), vgl. S. 31.
- [37] P. Pykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 276–281.
- [38] a) A. Blaschette, *Allgemeine Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1974, vgl. Bd. I, S. 32 ff.
b) W. J. Moore, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1990, vgl. S. 516 ff.
- [39] N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1–11.
- [40] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 1762–1774.
- [41] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 271–276.
- [42] a) A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 7006–7007.
b) K. Fujisawa, S. Imai, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* (1998) 167–168.
- [43] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563–594.
- [44] P. Pykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 3018–3025.
- [45] P. Pykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **3** (1997) 1451–1457.
- [46] N. Bartlett, *Gold Bull.* **31** (1998) 22–25.
- [47] R. J. Puddephatt, *Gold*, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Band V, Hrsg. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, 1987, vgl. S. 867 ff.
- [48] a) R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, 1978, vgl. S. 16.
b) R. S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.* (1961) 273–296.
- [49] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* (1958) 4186–4190.
- [50] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3593–3607.
- [51] H. Schmidbaur, *Naturw. Rdsch.* **48** (1995) 443–451.
- [52] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **88** (1976) 830–843.

- [53] a) S. P. Fricker, *Transition Met. Chem.* **21** (1996) 377–383.
b) S. P. Fricker, *Gold Bull.* **29** (1996) 53–60.
c) S. L. Best, P. J. Sadler, *Gold Bull.* **29** (1996) 87–93.
- [54] C. K. Mirabelli, D. T. Hill, L. F. Faucette, F. L. McCabe, G. R. Girard, D. B. Bryan, B. M. Sutton, J. O'Leary Bartus, S. T. Crooke, R. K. Johnson, *J. Med. Chem.* **30** (1987) 2181–2190.
- [55] R. V. Parish, *Gold Bull.* **31** (1998) 14–21.
- [56] T. M. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2749–2750.
- [57] T. J. Mathieson, A. G. Langdon, N. B. Milestone, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 371–372.
- [58] T. Matsumoto, Y. Fukuda, K. Tabata, I. Matsumoto, *Patentschrift* (Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 04 66,124 [92 66,124]), *Chemical Abstracts*, **117** (1992) 75602r.
- [59] P. G. Jones, *Chem. Rev.* **13** (1982) 157–172.
- [60] a) R. Anwander, W. A. Herrmann, *ChiuZ*, **29** (1995) 241–248.
b) M. M. Julian, *Chem. Brit.* **22** (1986) 729–732.
c) W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München*, (1912) 303–322.
- [61] a) E. Keller, *ChiuZ*, **16** (1982) 71–88.
b) E. Keller, *ChiuZ*, **16** (1982) 116–123.
c) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, ²1996.
d) C. Giacovazzo (Hrsg.), *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [62] P. G. Jones, *Z. Krist.* **210** (1995) 215–219.
- [63] a) A. L. Patterson, *Z. Krist.* **A90** (1935) 517–554.
b) H. Hauptman, *Angew. Chem.* **98** (1986) 600–610.
c) J. Karle, *Angew. Chem.* **98** (1986) 611–626.
- [64] R. Boese, *ChiuZ*, **23** (1989) 76–85.
- [65] J. Vicente, M.-T. Chicote, P. González-Herrero, P. G. Jones, B. Ahrens, *Angew. Chem.* **106** (1994) 1966–1967.
- [66] R. Taylor, O. Kennard, *Acta Cryst.* **B39** (1983) 133–138.
- [67] [15], vgl. S. 54.

-
- [68] a) P. G. Jones, *Gold Bull.* **14** (1981) 102–118.
b) P. G. Jones, *Gold Bull.* **14** (1981) 159–166.
c) P. G. Jones, *Gold Bull.* **16** (1983) 114–124.
d) P. G. Jones, *Gold Bull.* **19** (1986) 46–57.
- [69] P. D. Akrivos, H. J. Katsikis, A. Koumoutsis, *Coord. Chem. Rev.* **167** (1997) 95–204.
- [70] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **8** (1993) 31–37.
- [71] R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* (1998) 1055–1062.
- [72] R. Usón, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta*, **81** (1984) 25–31.
- [73] J. J. Guy, P. G. Jones, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 8–10.
- [74] C. J. L. Lock, Z. Wang, *Acta Cryst.* **C49** (1993) 1330–1333.
- [75] W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recueil* **130** (1997) 1417–1422.
- [76] a) H. N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 81–91.
b) W. Conzelmann, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **512** (1984) 169–176.
- [77] W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 415–420.
- [78] P. G. Jones, B. Ahrens, *Chem. Ber./Recueil* **130** (1997) 1813–1814.
- [79] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 4. Aufl., 1991.
b) L. F. Johnson, W. C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
c) G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, *¹⁵N-NMR-Spectroscopy*, in *NMR, Basic Principles and Progress*, Bd. 18, Hrsg. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer, 1 9 8 1 .
- [80] M. Bardají, A. Laguna, V. M. Orera, M. D. Villacampa, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 5125–5130.
- [81] M. J. Irwin, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organomet.* **16** (1997) 3541–3547.
- [82] V. W.-W. Yam, C.-K. Li, C.-L. Chan, *Angew. Chem.* **110** (1998) 3041–3044.
- [83] H. Kunkely, A. Vogler, *J. Organomet. Chem.* **54** (1997) 177–179.
- [84] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1219–1221.
- [85] J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1227–1229.

- [86] S. Bordoni, L. Busetto, M. C. Cassani, V. G. Albano, P. Sabatino, *Inorg. Chim. Acta*, **222** (1994) 267–273.
- [87] R. W. Baker, P. J. Pauling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 2264–2266.
- [88] P. G. Jones, C. Thöne, *Acta Cryst.* **C48** (1992) 1312–1314.
- [89] P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Zeit.* **115** (1991) 366–367.
- [90] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988, vgl. S. 1491 f.
- [91] R. G. Raptis, H. H. Murray, J. P. Fackler (Jr.), *Acta Cryst.* **C44** (1988) 970–973.
- [92] H. N. Adams, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 65–80.
- [93] H. Nerenz, W. Grahn, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **C53** (1997) 787–789.
- [94] A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, 1980, vgl. S. 1259, 1284.
- [95] a) D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 319–320.
b) J. Yau, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1103–1111.
- [96] T. Steiner, *Acta Cryst.* **B54** (1998) 456–463.
- [97] W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Organometallics*, **15** (1996) 5445–5446.
- [98] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-D. Abrisqueta, R. Guerrero, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1252–1254.
- [99] S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 4910–4918.
- [100] P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **42** (1989) 137–148.
- [101] P. G. Jones, B. Ahrens, *New J. Chem.* (1998) 1041–1042.
- [102] C. Hollatz, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 8115–8116.
- [103] S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 319–322.
- [104] J. Vicente, M.-T. Chicote, R. Guerrero, P. G. Jones, M. C. Ramírez de Arellano, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 4438–4443.
- [105] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **47b** (1992) 1255–1260.
- [106] P. G. Jones, A. Blaschette, J. Lautner, C. Thöne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 775–779.

-
- [107] a) T. Hamann, *Synthese und Strukturaufklärung von Silbersalzen, Neutralkomplexen und Organosilicium-Derivaten von Disulfonylaminen*, Dissertation, TU Braunschweig, 1992, vgl. S. 13/14.
b) A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Eppe, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 912–922.
- [108] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1987), S1–S19.
- [109] M. Näveke, P. G. Jones, A. Blaschette, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Eppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1027–1036.
- [110] K. Linoh, K.-H. Nagel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1175–1182.
- [111] D. Henschel, K. Linoh, K.-H. Nagel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 1065–1075.
- [112] P. G. Jones, T. Hamann, A. Blaschette, H. K. Cammenga, M. Eppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1441–1445.
- [113] Struktur "Vaiwer", P. G. Jones, S. Friedrichs, unveröffentlicht.
- [114] A. Burini, J. P. Fackler, Jr., R. Galassi, B. R. Pietroni, R. J. Stapler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 95–96.
- [115] M. Contel, J. Garrido, M. C. Gimeno, M. Laguna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1083–1084.
- [116] S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Mat. Chem. Phys.* **35** (1993) 281–289.
- [117] P. G. Jones, D. Henschel, A. Weitze, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1514–1520.
- [118] A. Weitze, A. Blaschette, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **C53** (1997) 1195–1197.
- [119] T. Steiner, *New J. Chem.* (1998) 1099–1103.
- [120] S. O. Grim, E. D. Walton, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1982–1987.
- [121] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, F. E. Wagner, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta*, **147** (1988) 143–150.
- [122] M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, S. A. Pisareva, T. Ya. Medved, M. I. Kabachnik, *J. Struct. Chem.* **21** (1980) 644–649.
- [123] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. Decken, Y. G. Lawson, N. C. Norman, *Acta Cryst.* **C52** (1996) 931–933.
- [124] R. Colton, B. F. Hoskins, P. Panagiotidou, *Aust. J. Chem.* **40** (1987) 1909–1912.

- [125] a) P. J. Carroll, D. D. Titus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1977) 824–829.
b) B. Ahrens, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **C53** (1997) 1852–1854.
- [126] P. G. Jones, E. Bembenek, *Acta Cryst.* **C52** (1996) 2396–2399.
- [127] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1748–1754.
- [128] R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou, A. M. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1891–1892.
- [129] A. E. Kalinin, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, *J. Struct. Chem.* **17** (1976) 127–132.
- [130] T. S. Lobana, M. K. Sandhu, M. J. Liddell, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 691–694.
- [131] E. W. Ainscough, H. A. Bergen, A. M. Brodie, K. A. Brown, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 1649–1656.
- [132] P. G. Jones, C. Thöne, *Acta Cryst.* **C48** (1992) 2114–2116.
- [133] A. M. Manotti-Lanfredi, F. Ugozzoli, A. Camus, N. Marsich, R. Capelletti, *Inorg. Chim. Acta* **206** (1993) 173–185.
- [134] S. P. Neo, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 520–523.
- [135] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2751–2757.
- [136] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. R. Manzano, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 839–843.
- [137] P. G. Jones, B. Ahrens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 2307–2308.
- [138] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. C. Gimeno, P. G. Jones, C. Fittschen, G. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 509–510.
- [139] H. Schmidbaur, J. Ebner von Eschenbach, O. Kumberger, G. Müller, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2261–2265.
- [140] M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Laguna, F. Sanmartín, P. G. Jones, *Organometallics*, **12** (1993) 3984–3991.
- [141] R. Colton, K. L. Harrison, Y. A. Mah, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta*, **231** (1995) 65–71.
- [142] S. W. Carr, R. Colton, *Aust. J. Chem.* **34** (1981) 35–44.
- [143] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 1915–1921.
- [144] Nach Allred und Rochow, *Periodensystem der Elemente*, VCH, Weinheim, 1989, [A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5** (1958) 269–288].

-
- [145] S. J. Berners-Price, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3822–3827.
- [146] R. Colton, B. F. Hoskins, P. Panagiotidou, *Aust. J. Chem.* **41** (1988) 1295–1303.
- [147] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woolins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1995) 3189–3194.
- [148] a) P. G. Jones, *Z. Krist.* **210** (1995) 896.
b) J. J. Guy, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 1937–1938.
- [149] U. M. Tripathi, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2865–2868.
- [150] M. C. Blanco, E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, *Angew. Chem.* **110** (1998) 3199–3201.
- [151] B.-K. Teo, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2467–2474.
- [152] P. A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **81** (1984) 151–156.
- [153] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 962–963.
- [154] N. C. Baenziger, K. M. Dittmore, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 805–811.
- [155] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, J. A. Muir, M. M. Muir, L. Bird Pulgar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 2123–2125.
- [156] P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1980) 1031–1033.
- [157] R. C. Elder, E. H. Kelle Zeihrer, M. Onady, R. R. Whittle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 900–901.
- [158] M. Mathew, G. J. Palenik, *Inorg. Chim. Acta*, **5** (1971) 349–353.
- [159] M. Bochmann, G. C. Bwembya, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 2813–2817.
- [160] J.-C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Acta Cryst.* **C45** (1989) 1482–1485.
- [161] L. C. Porter, M. N. I. Khan, C. King, J. P. Fackler, Jr., *Acta Cryst.* **C45** (1989) 947–949.
- [162] E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.* **C46** (1990) 235–238.
- [163] D. M. Ho, R. Bau, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 4073–4079.
- [164] J. Diez, P. Gamasa, J. Gimeno, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 1027–1033.
- [165] J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, P. G. Jones, *Organometallics*, **8** (1989) 767–770.

- [166] C. Müller, P. Böttcher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **50** (1995) 1623–1626.
- [167] C. J. Brown, M. Ehrenberg, *Acta Cryst.* **C41** (1985) 441–443.
- [168] T. Hahn, *Z. Krist.* **113** (1960) 403–429.
- [169] L. Golic, W. C. Hamilton, *Acta Cryst.* **B28** (1972) 1265–1271.
- [170] C. H. Görbitz, M. C. Etter, *Acta Cryst.* **C48** (1992) 1317–1320.
- [171] J. C. Speakman, M. S. Lehmann, J. R. Allibon, D. Semmingsen, *Acta Cryst.* **B37** (1981) 2098–2100.
- [172] F. H. Herbstein, M. Kaftory, M. Kapon, W. Saenger, *Z. Krist.* **154** (1981) 11–30.
- [173] H. Bock, T. Vaupel, H. Schödel, *J. Prakt. Chem.* **339** (1997) 26–37.
- [174] H. W. Smith, D. Mastropaolo, A. Camerman, N. Camerman, *J. Chem. Cryst.* **24** (1994) 239–242.
- [175] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **B24** (1968) 63–76.
- [176] a) E. O. Schlemper, D. Britton, *Acta Cryst.* **18** (1965) 419–424.
b) G. R. Desiraju, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6757–6764.
- [177] B. Borgen, O. Hassel, Chr. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 2469–2470.
- [178] R. D. Bailey, M. L. Buchanan, W. T. Pennington, *Acta Cryst.* **C48** (1992) 2259–2262.
- [179] J. Hulliger, *Z. Krist.* **213** (1998) 441–444.
- [180] P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) 405–411.
- [181] H. V. R. Dias, W. Jin, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 3687–3694.
- [182] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, *Gold Bull.* **30** (1997) 21–24.
- [183] I. Antes, S. Dapprich, G. Frenking, P. Schwerdtfeger, *Inorg Chem.* **35** (1996) 2089–2096.
- [184] P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **37b** (1982) 823–824.
- [185] C. Bueno, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2197–2202.
- [186] K. Nilsson, Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.* **A36** (1982) 605–610.
- [187] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 1067–1068.
- [188] S. Ahrland, B. Norén, Å. Oskarsson, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1330–1333.

-
- [189] H. Metzger, E. Müller **in** *HOUBEN-WEYL: Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 4th 1959, Bd. I/2, S. 326 ff.
- [190] a) Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 17. Aufl., 1988, S. 638 ff.
b) W. Bunge **in** *HOUBEN-WEYL: Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 1959, Bd. I/2, S. 769 ff.
c) H. Rickert, H. Schwarz **in** *HOUBEN-WEYL: Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 1959, Bd. I/2, S. 873 ff.
- [191] John. C. Bailar, Jr., *Inorg. Synth.*, McGraw-Hill, New York, 1953, Bd. IV, S. 15.
- [192] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 471–475.
- [193] R. Usón, A. Laguna, A. Navarro, R. V. Parish, L. S. Moore, *Inorg. Chim. Acta*, **112** (1986) 205–208.
- [194] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* **103** (1973) 1099–1104.
- [195] C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **19** (1966) 547–554.
- [196] E. Kurowski, *Chem. Ber.* **43** (1910) 1078–1079.
- [197] D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 367–369.
- [198] K. Issleib, D.-W. Müller, *Chem. Ber.* **92** (1959) 3175–3182.
- [199] W. C. Fernelius (Hrg.), *Inorg. Synth.*, McGraw-Hill, New York, 1946, Bd. II, S. 1–4.
- [200] E. Gergely, T. Iredale, *J. Chem. Soc.* (1953) 3326–3332.
- [201] *Regeln für den Umgang mit Abfällen an der Technischen Universität Braunschweig*, 3. Aufl., 1996 – 5. Aufl., 1998.
- [202] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86/97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, (1990–1997).
- [203] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93/97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, (1993–1997).
- [204] R. E. Marsh, V. Schomaker, F. H. Herstein, *Acta Cryst.* **B54** (1998) 921–924.

9. Anhang

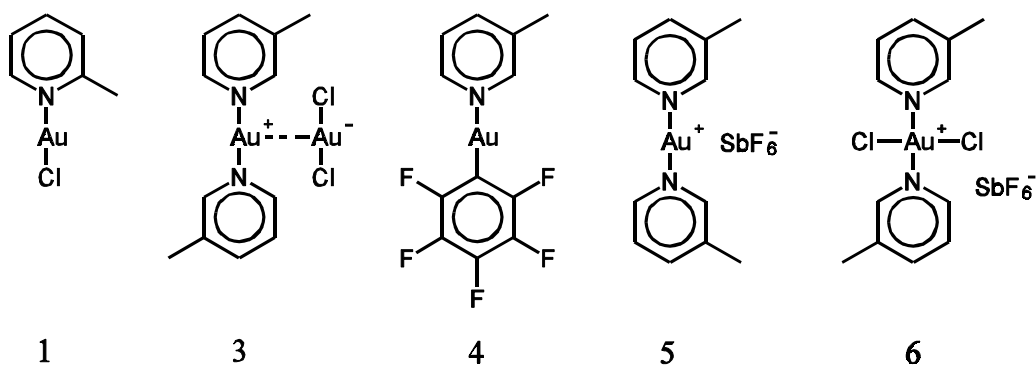
9.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

A / K / M	Anion / Kation / Molekül (Massenspektren)
Abb.	Abbildung
äq., ax.	äquatorial, axial
acac	Acetylacetonat
Ausb.	Ausbeute
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
d / dd / t / m / b	Doublett / Doublett von Doubletts / Triplett / Multiplett / breit (NMR-Spektren)
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppmSe	(Diphenylphosphin)(diphenylphosphinselenid)methan
dppmSe ₂	Bis(diphenylphosphino)methan Diselenid
Fp.	Schmelzpunkt
L	Ligand
m / w / s	mittel / schwach / stark (IR-Spektren)
Me	Methyl
NBA	Nitrobenzylalkohol
o / m/ p	ortho / meta / para
Ph	Phenyl
pip	Piperidin
py	Pyridin
pyrr	Pyrrolidin
RT	Raumtemperatur
s.u./o.	siehe unten/oben
Tab.	Tabelle
tht	Tetrahydrothiophen
vgl.	vergleiche
Zers.	Zersetzung

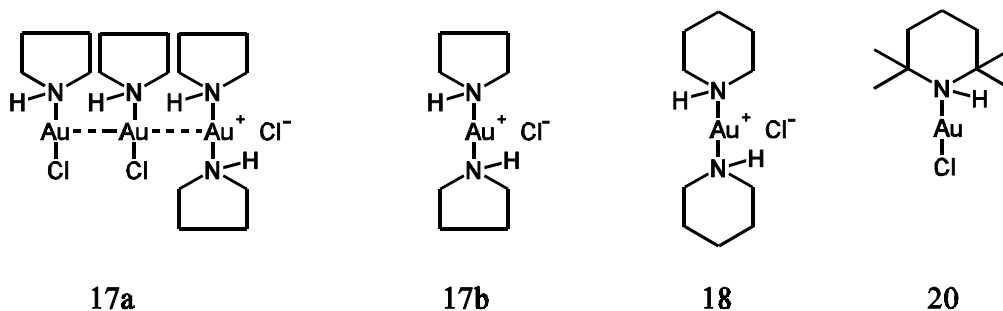
9.2 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

9.2.1 In Kapitel 2 und 3 diskutierte Verbindungen

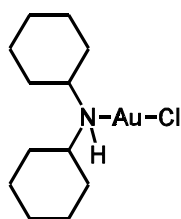
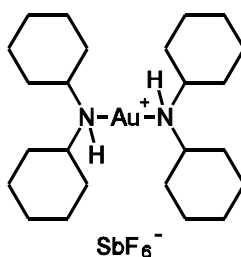
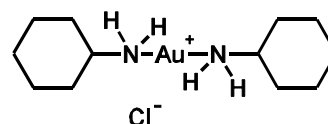
Komplexe, von denen die Kristallstruktur bestimmt wurde, sind als Formelbild dargestellt.



(2-Picolin) ₂ Au ⁺ SbF ₆ ⁻	2	3,4-Lutidin-AuCl	12
4-Picolin-AuCl	7	3,5-Lutidin-AuCl	13
2,3-Lutidin-AuCl	8	2,4,6-Kollidin-AuCl	14
2,4-Lutidin-AuCl	9	(2,4,6-Kollidin) ₂ Au ⁺ SbF ₆ ⁻	15
2,5-Lutidin-AuCl	10	Chinolin-AuCl	16
2,6-Lutidin-AuCl	11		

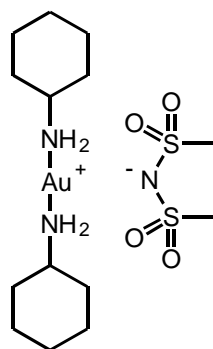
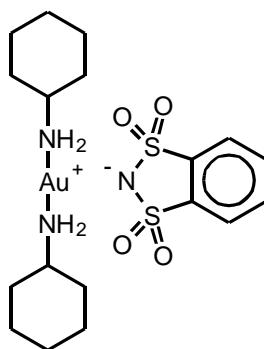
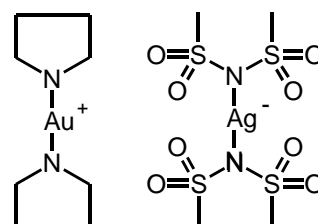
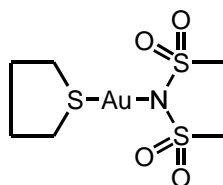
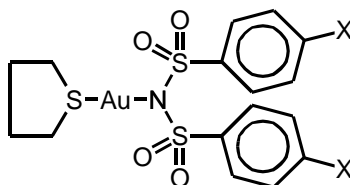


(Piperidin) ₂ Au ⁺ SbF ₆ ⁻	19		
4-Methylpiperidin-AuCl	21	Piperazin-AuCl	23
(Morpholin) ₂ Au ⁺ Cl ⁻	22	Diethylamin-AuCl	24

**25****26****27**

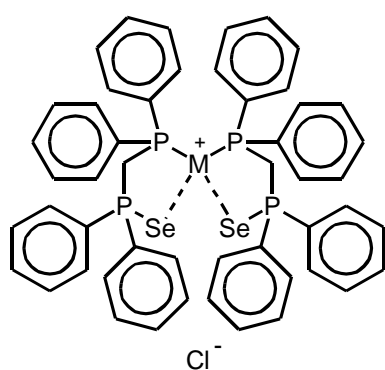
(Cyclohexylamin) ₂ Au ⁺ SbF ₆ ⁻	28	1-Phenylethylamin-AuCl	30
(Benzylamin) ₂ Au ⁺ Cl ⁻	29	3-Iodobenzylamin-AuCl	31

Bis(cyclohexylamin)gold(I) Di(<i>p</i> -chlorbenzolsulfonsäure)amid	34
Bis(cyclohexylamin)gold(I) Di(<i>p</i> -iodbenzolsulfonsäure)amid	35

**32****33****36****37****38: X = Cl****39: X = I**a x CH₂Cl₂

9.2.2 In Kapitel 4 diskutierte Verbindungen

Strukturen wurden von **40a/b**, **42a/b**, **45**, **59** und **50** bestimmt.



40: M = Au

a x CHCl₃

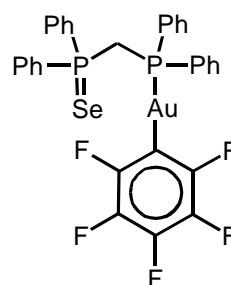
b x Ethanol

42: M = Ag

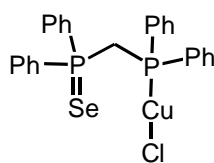
a x CH₂Cl₂

b x Ethanol

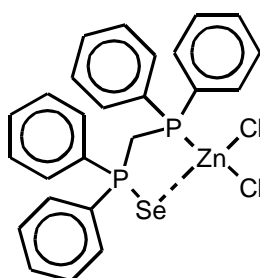
43: M = Cu



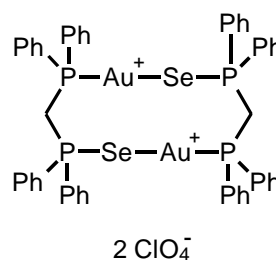
41



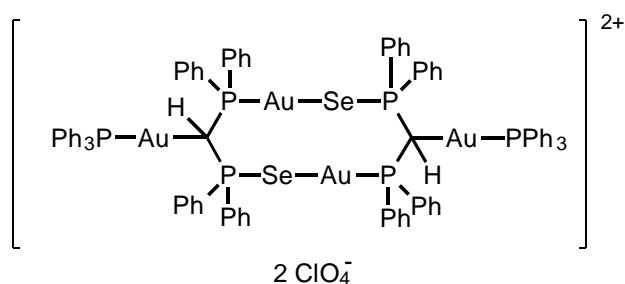
44



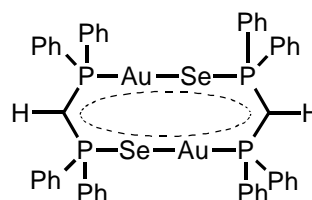
45



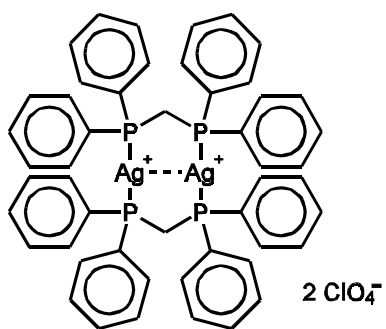
46



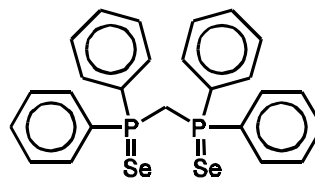
47



48

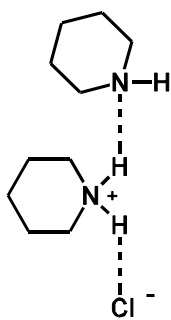


49

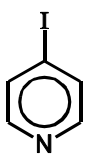


50

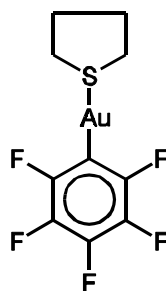
9.2.3 In Kapitel 5 diskutierte Strukturen



51



52



53



54

9.3 Kristallographischer Anhang

9.3.1 Details der Verfeinerung bestimmter Strukturen

Bei folgenden Verbindungen wurden die Auslenkungsparameter benachbarter Atome (Restraint „SIMU“) sowie die Auslenkungsparameter entlang einer gemeinsamen Bindung (Restraint „DELU“) für ausgewählte Atomsorten (z.B. C, N, Cl) einander angeglichen: **17b**, **26**, **27**, **32**, **33**, **36**, **37**, **39a**, **40a**, **40b**, **42a**, **42b**, **45**, **51**, **53**

Die Phenylringe wurden in folgenden Verbindungen mit idealisierter Geometrie verfeinert (Restraints „FLAT“ und „SAME“): **39a**, **40a**, **40b**, **42a**, **42b**, **45**

Für **1** wurde der Extinktionskoeffizient zu 0.00601(17) bestimmt. Die Protonen der Methylgruppe liegen über eine Spiegelebene auf zwei Lagen ungeordnet vor.

Bei **5** wurden vier Fluoratome des Hexafluorantimonats (F3, F4, F5 und F6) auf zwei Lagen mit jeweils halber Besetzung verfeinert. Die Bindungslängen und -winkel wurden auf gleiche Abstände verfeinert (Restraint „SADI“).

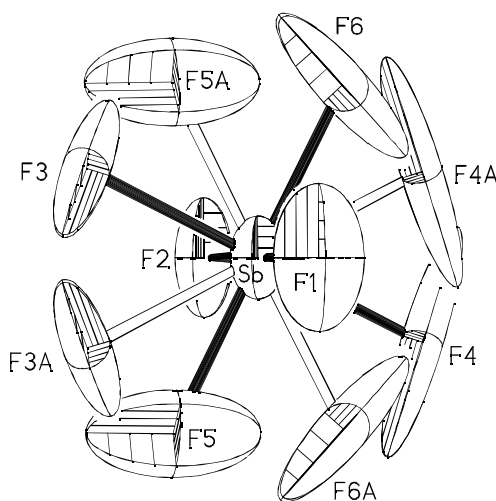


Abb. 83 Das auf zwei Lagen verfeinerte SbF_6^- -Anion aus **5**

Die mäßige Kristallqualität von **6** macht sich in den Thermalparametern einiger Kohlenstoffatome bemerkbar.

Für **20** wurde der Extinktionskoeffizient zu 0.00451(17) bestimmt.

Bei **32** wurden die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome an ein isotropes Modell angeglichen (Restraint „ISOR“). Ein Cyclohexyrling liegt auf zwei Lagen ungeordnet vor.

Für **36** wurde der Strukturparameter der absoluten Struktur zu $-0.001(7)$ bestimmt.

In **40a** liegt ein Phenylring auf zwei Lagen ungeordnet vor.

Für **40b** wurde der Strukturparameter der absoluten Struktur zu 0.066(9) bestimmt. In **40b** konnten die Wasserstoffatome der Hydroxid- und der Methylgruppe des Ethanol-Lösemittelmoleküls nicht lokalisiert werden.

In **42a** liegen zwei der drei Dichlormethanmoleküle ungeordnet vor. Bei den ungeordneten Lösemittelmolekülen konnten die Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden; die Chloratome dieser Moleküle wurden mit ISOR verfeinert.

In **42b** liegen die Ethanol-Lösemittelmoleküle ungeordnet vor.

Bei **45** konnten die Wasserstoffatome am Lösemittelmolekül Dichlormethan nicht lokalisiert werden; der Chlor-Chlor-Abstand im Dichlormethan wurde auf einen vorgegebenen Zielwert verfeinert.

Für **52** wurde der Strukturparameter der absoluten Struktur zu 0.00(5) bestimmt.

Bei **53** wurden Kohlenstoffatome mit ISOR verfeinert.

Für **54** wurde der Extinktionskoeffizient zu 0.0083(10) bestimmt.

9.3.2 Kristalldaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Verwendete Bezeichner in den Tabellen 9.3 und 9.4

M	berechnete Molmasse
a, b, c	Zellachsen
α, β, γ	Zellwinkel
V	Zellvolumen
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle
$\rho_{\text{ber.}}$	berechnete Dichte
μ	Absorptionskoeffizient
$N_{\text{gem.}}$	Anzahl der gemessenen Reflexe
$N_{\text{unabh.}}$	Anzahl der unabhängigen Reflexe
Vollst. (θ)	Vollständigkeit des Datensatzes bis zum angegebenen θ -Wert ³¹
$N_{\text{beob.}}$	Anzahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
N_{Zelle}	Anzahl der zur Verfeinerung der Zellkonstanten gemessenen Reflexe
$R_{\text{Int.}}$	R-Wert der äquivalenten Intensitäten
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	minimale und maximale Transmission
Prim. Lösung	Primäre Strukturlösung
$N_{\text{Verf.}}$	Anzahl der zur Strukturverfeinerung verwendeten Reflexe
Goof	Übereinstimmungsgüte
R	endgültiger R-Wert, konventionell
wR	gewichteter R-Wert
$\Delta\rho$	Restelektronendichte

Tab. 9.1 Daten, die für alle Messungen gelten

Strahlungsart	Mo-K α
Wellenlänge	0.71073 Å
Absorptionskorrektur	ψ -scans Ausnahme: 20: „semi-empirical multiple reflection“ (SADABS) 40b: ΔF (SHELXA) ^[203]
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate bezogen auf F^2 , angewendet auf die Vollmatrix

Tab. 9.2 Diffraktometerabhängige Methoden

Diffraktometer	Siemens P4	Stoe STADI4	Siemens SMART
Typ	Vierkreis	Vierkreis	Flächenzähler
Scan-Typ	ω	ω/θ	ω
Zellverfeinerung	Orientierungsmatrix	$\pm\omega$	Orientierungsmatrix

31 Die Vollständigkeit wird erst seit Verfeinerung mit SHELXL-97^[203] angegeben

Tab. 9.3.1 Kristalldaten der Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5**

Verbindung	1	3	4	5
Dateiname	spieker	wanger	pentang	twodee
Summenformel	C_6H_7AuClN	C_6H_7AuClN	$C_{12}H_7AuF_3N$	$C_{12}H_{14}AuF_6N_2Sb$
M [g mol ⁻¹]	325.54	325.54	457.15	618.97
Kristallform	Prismen	Nadeln	Prismen	Tafeln
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.44×0.08×0.08	0.60×0.05×0.02	0.26×0.20×0.16	0.19×0.09×0.02
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcm	C2/c	P2 ₁ /c	Pbcm
a [Å]	7.6396(8)	8.568(3)	10.4310(18)	14.882(3)
b [Å]	15.3684(12)	14.243(5)	10.4803(14)	16.162(4)
c [Å]	6.3379(8)	12.389(5)	11.510(2)	6.801(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	94.81(6)	110.643(12)	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	744.12(14)	1506.6(10)	1177.4(3)	1635.8(7)
Z	4	8	4	4
F(000)	584	1168	840	1136
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	2.906	2.870	2.579	2.513
μ [mm ⁻¹]	20.035	19.791	12.542	10.665

Tab. 9.3.2 Kristalldaten der Verbindungen **6**, **17a**, **17b** und **18**

Verbindung	6	17a	17b	18
Dateiname	nannit	pirolli	borkum	piep
Summenformel	$C_{12}H_{14}AuCl_2F_6N_2Sb$	$C_8H_{18}Au_{1.5}Cl_{1.5}N_2$	$C_{8.67}H_{19.33}AuCl_{2.33}N_2$	$C_{10}H_{22}AuClN_2$
M [g mol ⁻¹]	689.87	490.87	431.28	402.71
Kristallform	Nadeln	Prismen	Prismen	Prismen
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.35×0.05×0.02	0.36×0.12×0.08	0.20×0.20×0.10	0.20×0.15×0.11
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	C2/c	C2/c
a [Å]	13.225(3)	18.2497(18)	18.859(3)	21.346(5)
b [Å]	11.938(3)	11.1156(12)	11.963(2)	6.480(2)
c [Å]	11.267(3)	13.0643(14)	17.890(2)	19.630(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	95.36(2)	114.835(8)	95.45(2)	111.54(3)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	1771.2(8)	2405.1(4)	4018.0(10)	2525.8(13)
Z	4	8	12	8
F(000)	1272	1792	2448	1536
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	2.587	2.711	2.139	2.118
μ [mm ⁻¹]	10.156	18.597	11.418	11.829

Tab. 9.3.3 Kristalldaten der Verbindungen **20**, **25**, **26** und **27**

Verbindung	20	25	26	27
Dateiname	berta	juist	hugo	sisask
Summenformel	C ₉ H ₁₉ AuClN	C ₁₂ H ₂₃ AuClN	C ₂₄ H ₄₆ AuF ₆ N ₂ Sb	C _{12.67} H _{27.33} AuCl _{2.33} N ₂
M [g mol ⁻¹]	373.67	413.73	795.34	487.38
Kristallform	Tafeln	Prismen	Prismen	Plättchen
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.30×0.10×0.08	0.36×0.19×0.11	0.54×0.27×0.19	0.70×0.10×0.02
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	Pnnm	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a [Å]	10.6298(10)	8.306(3)	9.880(2)	9.2497(12)
b [Å]	10.2047(10)	8.978(2)	19.208(4)	12.0358(15)
c [Å]	10.5774(10)	10.132(3)	15.402(4)	13.2298(16)
α [°]	90	68.24(2)	90	100.042(9)
β [°]	90	85.17(3)	98.40(2)	108.767(11)
γ [°]	90	77.71(3)	90	95.455(13)
V [Å ³]	1147.37(19)	685.7(3)	2891.6(11)	1355.0(3)
Z	4	2	4	3
F(000)	704	396	1552	708
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	2.163	2.004	1.827	1.792
μ [mm ⁻¹]	13.008	10.894	6.055	8.476

Tab. 9.3.4 Kristalldaten der Verbindungen **32**, **33**, **36** und **37**

Verbindung	32	33	36	37
Dateiname	lillies	waal	abert	mismus
Summenformel	C ₁₄ H ₃₂ AuN ₃ O ₄ S ₂	C _{19.5} H ₃₃ AuCl ₃ N ₃ O ₄ S ₂	C ₁₂ H ₃₀ AgAuN ₄ O ₈ S ₄	C ₆ H ₁₄ AuNO ₄ S ₃
M [g mol ⁻¹]	567.51	740.93	791.48	457.33
Kristallform	Plättchen	Tafeln	Tafeln	Prismen
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.24×0.20×0.04	0.24×0.14×0.04	0.60×0.30×0.10	0.40×0.26×0.20
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/m	Pna2 ₁	P2 ₁ /c
a [Å]	11.227(3)	12.572(2)	18.545(2)	20.278(3)
b [Å]	13.649(4)	13.593(3)	15.970(2)	10.9072(18)
c [Å]	14.550(4)	15.988(3)	8.221(2)	23.800(3)
α [°]	105.62(2)	90	90	90
β [°]	107.30(2)	98.301(16)	90	107.940(10)
γ [°]	93.915(16)	90	90	90
V [Å ³]	2023.2(10)	2703.7(10)	2434.9(7)	5007.8(13)
Z	4	4	4	16
F(000)	1120	1460	1536	3456
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	1.863	1.820	2.159	2.426
μ [mm ⁻¹]	7.500	5.923	7.209	12.244

Tab. 9.3.5 Kristalldaten der Verbindungen **38**, **39**, **39a** und **40a**

Verbindung	38	39	39a	40a
Dateiname	euer	singular	louis	xrays
Summenformel	C ₁₈ H ₂₁ AuCl ₂ NO _{4,5} S ₃	C ₁₆ H ₁₆ AuI ₂ NO ₄ S ₃	C ₁₇ H ₁₈ AuCl ₂ I ₂ NO ₄ S ₃	C ₅₂ H ₄₆ AuCl ₇ P ₄ Se ₂
M [g mol ⁻¹]	687.40	833.24	918.17	1397.80
Kristallform	Prismen	Tafeln	Nadeln	Prismen
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.24×0.20×0.20	0.40×0.26×0.08	0.40×0.10×0.04	0.40×0.38×0.36
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a [Å]	19.179(3)	8.5952(10)	10.742(3)	12.9170(16)
b [Å]	20.415(3)	10.3533(10)	20.625(4)	22.285(3)
c [Å]	12.600(2)	13.1070(10)	22.731(4)	19.050(3)
α [°]	90	93.282(6)	90	90
β [°]	110.768(10)	96.946(8)	93.954(14)	99.850(10)
γ [°]	90	111.846(8)	90	90
V [Å ³]	4612.6(12)	1068.03(18)	5024.0(19)	5403.0(13)
Z	8	2	8	4
F(000)	2664	768	3408	2736
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	1.980	2.591	2.428	1.718
μ [mm ⁻¹]	6.909	10.093	8.801	4.570

Tab. 9.3.6 Kristalldaten der Verbindungen **40b**, **42a**, **42b** und **45**

Verbindung	40b	42a	42b	45
Dateiname	defiant	the37s	langeoog	tsinker
Summenformel	C ₅₂ H ₅₀ AuClOP ₄ Se ₂	C ₅₃ H ₅₀ AgCl ₇ P ₄ Se ₂	C ₅₇ H ₆₅ AgClO _{3.5} P ₄ Se ₂	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ P ₂ SeZn
M [g mol ⁻¹]	1205.14	1324.75	1231.21	684.52
Kristallform	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.50×0.45×0.40	0.42×0.38×0.20	0.32×0.22×0.20	0.30×0.28×0.20
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	Pna2 ₁	C2/c	C2/c	P2 ₁ /c
a [Å]	22.425(3)	38.984(7)	39.315(7)	18.025(3)
b [Å]	13.713(2)	14.010(2)	14.0259(18)	8.3701(12)
c [Å]	16.035(2)	21.952(4)	22.214(3)	18.005(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	101.534(12)	100.538(10)	93.986(10)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	4930.9(11)	11747.1(35)	12042.9(30)	2709.8(7)
Z	4	8	8	4
F(000)	2376	5296	5016	1368
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	1.623	1.498	1.358	1.678
μ [mm ⁻¹]	4.681	2.044	1.734	2.777

Tab. 9.3.7 Kristalldaten der Verbindungen **49**, **50**, **51** und **52**

Verbindung	49	50	51	52
Dateiname	nordern	baltrum	tamar	noncor
Summenformel	C ₂₆ H ₂₄ AgCl ₃ O ₄ P ₂	C ₂₅ H ₂₂ P ₂ Se ₂	C ₁₂ H ₂₇ ClN ₂	C ₅ H ₄ IN
M [g mol ⁻¹]	676.61	542.29	234.81	204.99
Kristallform	Prismen	Prismen	Prismen	Prismen
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.34×0.32×0.12	0.58×0.12×0.06	0.40×0.38×0.24	0.42×0.23×0.19
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c	Pbca	Fdd2
a [Å]	11.6819(14)	21.903(4)	10.0690(10)	10.390(2)
b [Å]	15.2304(16)	10.4490(14)	11.6575(14)	14.394(3)
c [Å]	16.349(2)	10.1168(14)	24.584(3)	7.884(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	107.548(10)	107.298(12)	90	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	2773.5(6)	2210.6(6)	2885.7(6)	1179.0(4)
Z	4	4	8	8
F(000)	1360	1080	1040	752
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	1.620	1.629	1.081	2.310
μ [mm ⁻¹]	1.162	3.500	0.242	5.299

Tab. 9.3.8 Kristalldaten der Verbindungen **53** und **54**

Verbindung	53	54
Dateiname	pccn	coauct
Summenformel	C ₁₀ H ₈ AuF ₅ S	CAuClO
M [g mol ⁻¹]	452.19	260.43
Kristallform	Prismen	Plättchen
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm ³]	0.31×0.19×0.12	0.18×0.16×0.03
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pccn	Cmcm
a [Å]	22.588(5)	4.0114(12)
b [Å]	11.944(2)	16.308(4)
c [Å]	18.788(4)	5.2654(16)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	5068.8(18)	344.45(17)
Z	16	4
F(000)	3328	440
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	2.370	5.022
μ [mm ⁻¹]	11.808	43.225

Tab. 9.4.1 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5**

Verbindung	1	3	4	5
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Meßtemperatur [K]	203(2)	173(2)	173(2)	173(2)
$N_{\text{gem.}}$	1703	4269	3093	2067
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.76 / 27.48	3.13 / 25.00	3.62 / 27.50	3.01 / 25.00
Vollst. (θ)				
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	−9 / 6	−10 / 10	−13 / 1	−8 / 17
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	−13 / 19	−16 / 16	0 / 13	−12 / 19
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	−8 / 5	−12 / 14	−13 / 13	−7 / 8
$N_{\text{unabh.}}$	929	1322	2665	1564
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.0146	0.0387	0.0290	0.0761
$N_{\text{beob.}}$	620	1155	1995	805
N_{Zelle}	65	66	67	66
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	2.5 / 12.5	5 / 12	2.5 / 12.5	3 / 12.5
T_{max}	0.733	1.000	1.000	0.986
T_{min}	0.595	0.466	0.513	0.720
Prim. Lösung	Patterson	direkt	Patterson	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	929	1322	2665	1564
Restraints	0	0	0	69
Parameter	57	85	173	147
Goof (F^2)	0.900	1.053	0.877	0.775
Max. Shift	−0.001	−0.001	0.000	0.001
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.0140	0.0179	0.0282	0.0405
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0298	0.0364	0.0519	0.0724
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	0.904	0.840	0.823	0.853

Tab. 9.4.2 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **6**, **17a**, **17b** und **18**

Verbindung	6	17a	17b	18
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4	Stoe STADI4
Meßtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	143(2)
$N_{\text{gem.}}$	2273	4277	3720	3568
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.02 / 25.01	3.10 / 25.00	3.00 / 24.99	3.31 / 25.04
Vollst. (θ)				
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	-15 / 15	0 / 21	-22 / 22	-25 / 11
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-14 / 4	-13 / 13	0 / 14	-7 / 0
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	0 / 13	-15 / 14	0 / 21	-23 / 23
$N_{\text{unabh.}}$	1562	2125	3532	2228
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.0419	0.0350	0.0449	0.0355
$N_{\text{beob.}}$	1118	1743	2442	1782
N_{Zelle}	62	63	62	60
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	2.3 / 11.3	3.0 / 12.5	312.5	10 / 11.5
T_{max}	0.847	0.926	0.991	0.684
T_{min}	0.757	0.580	0.337	0.531
Prim. Lösung	Patterson	direkt	Patterson	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	1562	2125	3532	2228
Restraints	15	2	33	2
Parameter	113	128	203	135
Goof (F^2)	0.908	0.922	0.834	1.053
Max. Shift	0.000	-0.001	0.002	-0.001
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.0382	0.0249	0.0307	0.0302
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0833	0.0537	0.0506	0.0674
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	1.091	1.162	1.143	1.178

Tab. 9.4.3 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **20**, **25**, **26** und **27**

Verbindung	20	25	26	27
Diffraktometer	Siemens SMART	Siemens P4	Stoe STADI4	Siemens P4
Meßtemperatur [K]	173(2)	173(2)	143(2)	173(2)
$N_{\text{gem.}}$	7330	2402	5837	4604
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	2.72 / 28.32	3.17 / 25.00	3.13 / 25.04	3.15 / 25.00
Vollst. (θ)	99.9 (28)	97.2 (25)		
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	-14 / 12	-9 / 9	-11 / 11	-10 / 0
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-13 / 10	-9 / 0	-22 / 2	-13 / 13
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	-14 / 13	-12 / 11	0 / 18	-14 / 15
$N_{\text{unabh.}}$	1506	2336	5076	4566
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.0300	0.0391	0.0275	0.0225
$N_{\text{beob.}}$	1365	1982	4197	3057
N_{Zelle}	5283	63	58	62
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	1.5 / 28	2 / 12.5	10 / 11.5	2.5 / 12.2
T_{max}	1.000	0.937	0.965	0.975
T_{min}	0.541	0.651	0.605	0.587
Prim. Lösung	direkt	Patterson	Patterson	Patterson
$N_{\text{verf.}}$	1506	2336	5076	4566
Restraints	0	1	263	45
Parameter	67	139	307	247
Goof (F^2)	1.105	0.989	1.016	0.895
Max. Shift	0.002	0.000	-0.001	0.001
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.0170	0.0362	0.0435	0.0455
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0341	0.0875	0.1076	0.1100
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	0.762	3.322	2.172	1.903

Tab. 9.4.4 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **32**, **33**, **36** und **37**

Verbindung	32	33	36	37
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Meßtemperatur [K]	173(2)	199(2)	173(2)	173(2)
$N_{\text{gem.}}$	6958	2521	7094	9064
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.05 / 25.00	3.22 / 25.00	3.31 / 25.00	3.00 / 25.00
Vollst. (θ)	96.8 (25)		99.7 (25)	99.8 (25)
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	-12 / 13	0 / 14	-6 / 22	-22 / 24
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-15 / 15	0 / 16	-18 / 18	-12 / 12
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	-17 / 0	-19 / 18	-9 / 9	-28 / 3
$N_{\text{unabh.}}$	6919	2406	4132	8800
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.0231	0.0582	0.0283	0.0430
$N_{\text{beob.}}$	4286	1602	3099	5290
N_{Zelle}	63	66	64	69
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	4.5 / 11.5	3.5 / 12.5	4 / 12.5	2.3 / 12
T_{max}	0.863	0.885	0.949	0.781
T_{min}	0.299	0.582	0.365	0.373
Prim. Lösung	Patterson	Patterson	direkt	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	6919	2406	4132	8800
Restraints	550	96	153	236
Parameter	458	156	273	549
Goof (F^2)	0.908	0.833	1.093	0.830
Max. Shift	0.000	0.001	0.001	0.019
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.0532	0.0471	0.0511	0.0430
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.1347	0.0872	0.1322	0.0883
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	1.408	1.393	2.709	4.167

Tab. 9.4.5 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **38**, **39**, **39a** und **40a**

Verbindung	38	39	39a	40a
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Meßtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
$N_{\text{gem.}}$	4384	4676	9328	14225
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.02 / 25.00	3.16 / 25.00	3.10 / 25.00	2.13 / 25.00
Vollst. (θ)	99.9 (25)	98.5 (25)	99.6 (25)	
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	0 / 22	-9 / 2	0 / 12	-15 / 15
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-24 / 1	-11 / 11	-24 / 1	-26 / 9
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	-14 / 14	-15 / 15	-27 / 26	0 / 22
$N_{\text{unabh.}}$	4070	3712	8828	9505
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.0311	0.0167	0.0645	0.0379
$N_{\text{beob.}}$	2743	3227	3160	5938
N_{Zelle}	62	60	65	74
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.35 / 11.5	4.45 / 11.5	2.75 / 11.5	2.5 / 12.5
T_{max}	0.870	1.000	0.844	1.000
T_{min}	0.702	0.334	0.797	0.760
Prim. Lösung	direkt	direkt	direkt	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	4070	3712	8828	9505
Restraints	0	0	545	622
Parameter	267	244	531	649
Goof (F^2)	0.862	0.973	0.710	0.891
Max. Shift	0.002	0.001	0.000	0.025
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.0353	0.0292	0.0560	0.0457
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0649	0.0698	0.0971	0.1060
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	1.279	1.304	1.573	1.903

Tab. 9.4.6 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **40b**, **42a**, **42b** und **45**

Verbindung	40b	42a	42b	45
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Meßtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
$N_{\text{gem.}}$	11215	10989	21045	4988
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.08 / 27.50	3.02 / 25.00	3.00 / 25.00	3.09 / 25.00
Vollst. (θ)				
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	0 / 29	-45 / 46	0 / 46	-21 / 21
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-17 / 0	-16 / 1	-16 / 16	-1 / 9
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	-20 / 20	-26 / 0	-26 / 25	0 / 21
$N_{\text{unabh.}}$	11215	10260	10577	4752
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.0000	0.0413	0.1083	0.0363
$N_{\text{beob.}}$	6756	5217	4316	2252
N_{Zelle}	63	63	47	62
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	2.3 / 11.5	4.5 / 12	4.5 / 11.5	2 / 12.5
T_{max}	0.70564	0.761	0.735	0.940
T_{min}	0.22304	0.871	0.803	0.808
Prim. Lösung	direkt	Patterson	Patterson	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	11209	10260	10577	4752
Restraints	449	478	64	225
Parameter	550	594	629	299
Goof (F^2)	0.797	0.828	0.750	0.814
Max. Shift	-0.005	-0.001	-0.979	0.000
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.0483	0.0664	0.0507	0.0553
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.1035	0.2009	0.1016	0.1387
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	1.860	2.463	0.808	1.927

Tab. 9.4.7 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **49**, **50**, **51** und **52**

Verbindung	49	50	51	52
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4	Stoe STADI4
Meßtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
$N_{\text{gem.}}$	5061	3490	3654	1375
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.01 / 24.99	3.23 / 25.00	3.15 / 24.99	3.54 / 27.49
Vollst. (θ)				99.3 (27.5)
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	-13 / 13	-26 / 26	-11 / 0	-13 / 13
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-18 / 1	-4 / 12	-13 / 0	0 / 18
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	-19 / 0	-12 / 7	-29 / 10	-10 / 10
$N_{\text{unabh.}}$	4869	1941	2523	691
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.0286	0.0258	0.0344	0.0247
$N_{\text{beob.}}$	3161	1395	1340	636
N_{Zelle}	63	63	62	64
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	4.5 / 12.5	4 / 11.5	3.5 / 12.5	10 / 11.5
T_{max}	0.968	0.774	1.000	0.873
T_{min}	0.825	0.920	0.871	0.589
Prim. Lösung	direkt	direkt	Patterson	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	4869	1941	2523	691
Restraints	32	0	121	1
Parameter	325	132	156	34
Goof (F^2)	0.863	0.925	0.779	1.127
Max. Shift	-0.001	0.001	-0.001	0.000
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.0358	0.0369	0.0406	0.0154
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0729	0.0936	0.0764	0.0343
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	0.432	0.534	0.218	0.229

Tab. 9.4.8 Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung der Verbindungen **53** und **54**

Verbindung	53	54
Diffraktometer	Stoe STADI4	Siemens P4
Meßtemperatur [K]	143(2)	173(2)
$N_{\text{gem.}}$	4825	1543
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	3.20 / 25.01	4.61 / 27.46
Vollst. (θ)	99.7 (25)	
$h_{\text{min}} / h_{\text{max}}$	-26 / 0	-5 / 4
$k_{\text{min}} / k_{\text{max}}$	-14 / 1	-20 / 20
$l_{\text{min}} / l_{\text{max}}$	-22 / 0	-6 / 6
$N_{\text{unabh.}}$	4454	250
$R_{\text{int.}} [\%]$	0.1302	0.0495
$N_{\text{beob.}}$	1739	234
N_{Zelle}	43	63
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} [^\circ]$	10 / 11.5	2.5 / 13
T_{max}	0.728	0.513
T_{min}	0.475	0.115
Prim. Lösung	direkt	Patterson
$N_{\text{Verf.}}$	4454	250
Restraints	388	0
Parameter	307	18
Goof (F^2)	1.021	1.160
Max. Shift	0.000	0.000
$R(F, > 2\sigma(F))$	0.1083	0.0255
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.2990	0.0631
max. $\Delta\rho$ [$\text{e } \text{\AA}^{-3}$]	2.121	1.165

9.3.3 Atomkoordinaten

Tab. 9.5.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 1

	x	y	z	U(eq)
Au	7478(1)	2365(1)	2500	26(1)
Cl	9721(2)	1407(1)	2500	34(1)
N	5405(5)	3206(3)	2500	24(1)
C(1)	5627(7)	4095(3)	2500	27(1)
C(2)	4187(8)	4637(3)	2500	32(1)
C(3)	2537(11)	4297(3)	2500	39(1)
C(4)	2298(9)	3419(4)	2500	38(1)
C(5)	3768(8)	2891(4)	2500	33(1)
C(6)	7483(10)	4433(3)	2500	33(1)

Tab. 9.5.2 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 3

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	5000	5000	5000	21(1)
Au(2)	5000	5418(1)	7500	25(1)
Cl	7653(2)	5431(1)	7845(1)	35(1)
N	5256(4)	6404(3)	4721(3)	22(1)
C(1)	4587(5)	7051(4)	5336(4)	25(1)
C(2)	4742(5)	8006(4)	5195(4)	26(1)
C(3)	5611(6)	8298(4)	4348(4)	32(1)
C(4)	6294(6)	7638(4)	3723(4)	32(1)
C(5)	6113(6)	6706(4)	3931(4)	27(1)
C(6)	4012(6)	8694(4)	5931(5)	42(1)

Tab. 9.5.3 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 4

	x	y	z	U(eq)
Au	1498(1)	4872(1)	3269(1)	22(1)
F(1)	2392(4)	5670(3)	6101(3)	32(1)
F(2)	4553(4)	4989(4)	8094(3)	39(1)
F(3)	6415(4)	3275(4)	7882(3)	40(1)
F(4)	6121(4)	2293(3)	5614(4)	40(1)
F(5)	3970(4)	2948(3)	3600(3)	37(1)
N	-100(5)	5481(4)	1721(4)	24(1)
C(1)	122(6)	6371(5)	965(5)	22(1)
C(2)	-861(6)	6782(5)	-110(5)	21(1)
C(3)	-2166(6)	6242(5)	-435(5)	22(1)
C(4)	-2408(6)	5362(5)	351(5)	27(1)
C(5)	-1375(6)	4989(5)	1411(5)	25(1)
C(6)	-530(7)	7781(5)	-904(6)	34(2)
C(7)	3074(6)	4326(5)	4758(5)	21(1)
C(8)	3299(6)	4814(5)	5929(5)	22(1)
C(9)	4389(7)	4466(6)	6970(5)	27(1)
C(10)	5327(6)	3615(6)	6877(6)	26(1)
C(11)	5174(7)	3126(5)	5733(6)	27(1)
C(12)	4075(7)	3482(5)	4724(6)	24(1)

Tab. 9.5.4 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 5

	x	y	z	U(eq)
Au	6740(1)	2476(1)	2500	38(1)
Sb	7706(1)	-388(1)	2500	39(1)
F(1)	8874(6)	-26(6)	2500	87(5)
F(2)	6520(5)	-735(5)	2500	74(5)
F(3)	7377(8)	576(8)	1296(17)	102(11)
F(4)	8066(9)	-1340(9)	3700(18)	239(44)
F(5)	7510(9)	81(9)	4900(20)	146(11)
F(6)	7920(9)	-856(10)	111(22)	183(17)
N(1)	5481(9)	2038(9)	2500	43(5)
C(1)	5314(11)	1245(10)	2500	38(6)
C(2)	4449(11)	909(10)	2500	34(5)
C(3)	3756(11)	1428(10)	2500	33(5)
C(4)	3896(11)	2284(10)	2500	44(6)
C(5)	4773(11)	2595(13)	2500	41(5)
C(6)	4326(12)	-19(10)	2500	77(9)
N(2)	8037(9)	2836(9)	2500	41(4)
C(7)	8718(12)	2242(10)	2500	34(5)
C(8)	9605(11)	2405(15)	2500	37(4)
C(9)	9810(14)	3309(12)	2500	65(8)
C(10)	9121(13)	3860(12)	2500	50(6)
C(11)	8247(15)	3641(11)	2500	45(5)
C(12)	10325(12)	1780(12)	2500	59(7)

Tab. 9.5.5 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 6

	x	y	z	U(eq)
Au	5000	6110(1)	2500	21(1)
N	3773(6)	6104(8)	1291(7)	21(2)
C(1)	2858(7)	5946(10)	1663(9)	26(3)
C(2)	1979(8)	5916(10)	894(10)	30(3)
C(3)	2133(9)	6059(11)	-338(9)	35(3)
C(4)	3053(9)	6217(11)	-689(9)	32(3)
C(5)	3893(8)	6228(10)	121(8)	25(3)
C(6)	949(9)	5735(12)	1333(11)	49(4)
Sb	7500	7500	0	24(1)
F(1)	7472(5)	8232(7)	1460(5)	43(2)
F(2)	6490(5)	6523(6)	434(6)	40(2)
F(3)	6510(5)	8476(6)	-680(6)	45(2)
Cl(1)	5000	4206(4)	2500	36(1)
Cl(2)	5000	8012(5)	2500	45(1)

Tab. 9.5.6 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 17a

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	4288(1)	4300(1)	1252(1)	22(1)
Au(2)	2500	2500	0	23(1)
Cl(1)	3678(1)	5726(2)	1850(2)	32(1)
Cl(2)	5000	985(2)	2500	23(1)
N(1)	4869(4)	3029(6)	730(5)	24(1)
N(2)	3027(4)	1151(6)	1132(5)	22(1)
C(11)	5694(5)	3327(7)	879(7)	30(2)
C(12)	5907(5)	2327(7)	233(7)	35(2)
C(13)	5124(5)	1961(9)	-691(8)	50(3)
C(14)	4464(5)	2607(8)	-463(6)	38(2)
C(21)	2610(5)	836(7)	1862(6)	29(2)
C(22)	3009(5)	-332(7)	2427(7)	35(2)
C(23)	3165(6)	-981(8)	1516(7)	42(2)
C(24)	3130(5)	-33(6)	645(6)	29(2)

Tab. 9.5.7 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 17b

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	6223(1)	5245(1)	1337(1)	20(1)
N(1)	6389(4)	3551(5)	1271(4)	24(2)
N(2)	6132(4)	6954(5)	1349(4)	21(2)
C(11)	6657(5)	3207(7)	532(4)	36(2)
C(12)	6311(5)	2087(7)	315(5)	42(2)
C(13)	5959(5)	1718(7)	991(5)	39(2)
C(14)	5762(5)	2813(7)	1344(5)	29(2)
C(21)	5471(5)	7431(7)	1580(5)	38(2)
C(22)	5455(5)	8644(7)	1322(5)	44(2)
C(23)	5986(6)	8708(7)	727(5)	43(2)
C(24)	6203(5)	7516(7)	619(4)	31(2)
Au(2)	5000	4882(1)	2500	19(1)
N(3)	4245(3)	4888(6)	1595(3)	20(1)
C(31)	3827(4)	3841(7)	1476(4)	26(2)
C(32)	3174(4)	4178(7)	948(4)	30(2)
C(33)	2985(4)	5297(7)	1274(4)	33(2)
C(34)	3695(5)	5806(7)	1578(4)	29(2)
Cl(1)	5000	5000	0	28(1)
Cl(2)	7689(1)	2934(2)	2433(1)	32(1)
C(99)	3228(4)	632(7)	1759(4)	30(2)
Cl(3)	3004(1)	723(2)	786(1)	55(1)
Cl(4)	4154(1)	782(2)	1975(1)	53(1)

Tab. 9.5.8 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18

	x	y	z	U(eq)
Au	9107(1)	3718(1)	6627(1)	20(1)
Cl	10916(1)	1932(3)	6181(1)	28(1)
N(1)	9378(3)	2695(10)	5786(3)	21(1)
N(2)	8847(3)	4782(9)	7474(3)	21(1)
C(11)	9153(4)	569(12)	5513(4)	27(2)
C(12)	8405(4)	454(13)	5144(4)	32(2)
C(13)	8148(4)	2010(14)	4515(4)	33(2)
C(14)	8401(4)	4156(13)	4767(4)	29(2)
C(15)	9165(4)	4207(14)	5149(4)	33(2)
C(21)	8116(4)	5160(13)	7272(4)	26(2)
C(22)	7898(4)	7025(14)	6753(4)	31(2)
C(23)	8301(4)	8940(14)	7091(4)	31(2)
C(24)	9058(4)	8493(11)	7356(4)	25(2)
C(25)	9244(4)	6639(12)	7852(4)	24(2)

Tab. 9.5.9 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20

	x	y	z	U(eq)
Au	6438(1)	5580(1)	5000	21(1)
Cl	6043(1)	7766(1)	5000	27(1)
N	6896(3)	3590(3)	5000	22(1)
C(1)	7497(3)	3157(3)	3756(2)	25(1)
C(2)	7805(3)	1696(3)	3831(3)	36(1)
C(3)	8547(4)	1306(5)	5000	43(1)
C(4)	8663(3)	3973(3)	3453(3)	32(1)
C(5)	6512(3)	3379(3)	2727(3)	30(1)

Tab. 9.5.10 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 27

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	8077(1)	8542(1)	5408(1)	32(1)
Au(2)	5000	5000	5000	37(1)
Cl(1)	3118(3)	8380(2)	5131(3)	38(1)
Cl(2)	0	5000	5000	33(1)
N(1)	6779(10)	9495(8)	6081(7)	34(2)
N(2)	9412(10)	7642(8)	4710(8)	35(2)
N(3)	3018(10)	5657(7)	4367(8)	37(2)
C(11)	7289(13)	9802(9)	7300(9)	32(2)
C(12)	6320(17)	10623(11)	7672(10)	50(3)
C(13)	6856(20)	10914(13)	8933(12)	70(4)
C(14)	6730(20)	9842(14)	9357(12)	70(4)
C(15)	7735(19)	9028(12)	8998(11)	62(4)
C(16)	7228(16)	8749(10)	7743(10)	44(3)
C(21)	8977(12)	7445(9)	3515(10)	34(2)
C(22)	7396(14)	6678(11)	2987(10)	50(3)
C(23)	6953(17)	6452(12)	1717(11)	59(3)
C(24)	7003(15)	7557(13)	1331(11)	58(3)
C(25)	8527(16)	8343(12)	1894(11)	56(3)
C(26)	8935(14)	8566(10)	3128(10)	43(3)
C(31)	2244(13)	5444(9)	3185(10)	38(2)
C(32)	1781(14)	4184(10)	2678(11)	46(3)
C(33)	940(16)	3972(12)	1456(12)	62(3)
C(34)	1883(20)	4555(15)	909(13)	80(4)
C(35)	2441(19)	5814(14)	1439(13)	72(4)
C(36)	3291(15)	5999(11)	2651(12)	55(3)
C(99)	2621(18)	7170(12)	7305(11)	62(4)
Cl(3)	1635(6)	8239(4)	7686(4)	91(1)
Cl(4)	3824(6)	6736(5)	8428(5)	110(2)

Tab. 9.5.11 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 25

	x	y	z	U(eq)
Au	6984(1)	4654(1)	4707(1)	26(1)
Cl	7306(3)	2463(3)	4038(3)	39(1)
N	6787(9)	6671(8)	5292(7)	23(2)
C(11)	7619(11)	6281(10)	6677(9)	24(2)
C(12)	7452(12)	7772(11)	7094(10)	31(2)
C(13)	8177(15)	7338(13)	8544(10)	44(3)
C(14)	7427(14)	6009(13)	9657(10)	43(3)
C(15)	7646(15)	4505(13)	9284(11)	46(3)
C(16)	6888(12)	4932(11)	7838(10)	33(2)
C(21)	7237(10)	8103(10)	4074(9)	22(2)
C(22)	6096(11)	8544(11)	2828(10)	30(2)
C(23)	6564(12)	10021(12)	1609(10)	38(2)
C(24)	8345(14)	9724(13)	1180(10)	42(3)
C(25)	9446(12)	9248(12)	2444(10)	34(2)
C(26)	9014(11)	7801(12)	3677(10)	32(2)

Tab. 9.5.12 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 26

	x	y	z	U(eq)
Au	3162(1)	7111(1)	769(1)	28(1)
Sb	3337(1)	8123(1)	3671(1)	38(1)
N(1)	4152(6)	8065(3)	1006(4)	23(1)
N(2)	2161(6)	6170(3)	516(4)	19(1)
F(1)	4480(7)	8619(4)	3032(4)	85(2)
F(2)	2171(9)	7636(5)	4262(4)	117(4)
F(3)	2266(10)	7910(5)	2615(5)	139(4)
F(4)	4378(7)	8394(5)	4693(4)	113(4)
F(5)	2305(8)	8920(4)	3712(6)	127(4)
F(6)	4351(12)	7359(5)	3570(8)	215(8)
C(11)	5663(8)	8008(4)	987(6)	30(2)
C(12)	6414(9)	8684(5)	1200(7)	43(2)
C(13)	7954(10)	8584(6)	1193(8)	51(2)
C(14)	8527(10)	8025(5)	1845(7)	50(2)
C(15)	7758(8)	7345(5)	1625(6)	38(2)
C(16)	6234(8)	7444(4)	1624(6)	31(2)
C(21)	3425(8)	8632(4)	451(6)	31(2)
C(22)	1942(9)	8681(4)	605(6)	33(2)
C(23)	1230(10)	9279(5)	63(6)	42(2)
C(24)	1268(10)	9174(5)	-905(6)	44(2)
C(25)	2746(11)	9088(6)	-1072(7)	57(3)
C(26)	3482(10)	8507(5)	-527(6)	45(2)
C(31)	2862(8)	5687(4)	-47(5)	22(2)
C(32)	1925(9)	5080(4)	-390(6)	37(2)
C(33)	2674(11)	4593(5)	-954(7)	47(2)
C(34)	3169(10)	4982(5)	-1708(6)	43(2)
C(35)	4052(9)	5596(5)	-1355(6)	38(2)
C(36)	3304(9)	6090(4)	-816(5)	31(2)
C(41)	1812(7)	5836(4)	1355(5)	26(2)
C(42)	3055(8)	5626(5)	1966(5)	32(2)
C(43)	2662(10)	5297(5)	2793(6)	42(2)
C(44)	1787(10)	5790(5)	3247(6)	44(2)
C(45)	556(10)	6034(7)	2627(7)	59(3)
C(46)	954(9)	6341(6)	1798(6)	42(2)

Tab. 9.5.13 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 32

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	2683(1)	4899(1)	93(1)	26(1)
Au(2)	311(1)	7439(1)	5709(1)	38(1)
S(1)	1877(3)	5007(3)	3501(2)	23(1)
S(2)	1549(3)	6436(3)	2452(2)	25(1)
S(3)	3403(3)	3369(3)	-2568(2)	29(1)
S(4)	3351(3)	5029(3)	-3303(2)	30(1)
N(1)	1559(9)	3941(9)	481(7)	28(2)
N(2)	3751(9)	5886(8)	-306(8)	28(2)
N(3)	-1520(10)	7512(9)	5622(8)	37(3)
N(4)	2149(12)	7393(10)	5815(9)	54(4)
N(5)	1515(9)	5279(8)	2443(7)	23(2)
N(6)	3730(9)	4566(9)	-2381(7)	30(3)
O(1)	2137(8)	3961(7)	3294(6)	33(2)
O(2)	2857(7)	5776(8)	4295(6)	31(2)
O(3)	876(9)	6412(9)	1428(7)	49(3)
O(4)	1136(8)	7064(7)	3225(7)	32(2)
O(5)	4105(8)	3173(9)	-1630(6)	45(3)
O(6)	3542(8)	2738(7)	-3496(6)	34(2)
O(7)	3464(9)	6138(8)	-2863(7)	47(3)
O(8)	2140(7)	4501(7)	-4056(6)	31(2)
C(1)	532(11)	5020(10)	3883(8)	23(3)
C(2)	3153(11)	6939(11)	2725(9)	30(3)
C(3)	1778(11)	3105(11)	-2703(9)	33(3)
C(4)	4482(11)	4820(12)	-3910(10)	34(3)
C(11)	1983(11)	2933(10)	580(9)	25(2)
C(12)	3327(11)	3161(11)	1305(9)	29(3)
C(13)	3766(12)	2172(11)	1415(10)	38(3)
C(14)	3672(13)	1436(13)	414(11)	46(3)
C(15)	2333(13)	1210(11)	-338(11)	43(3)
C(16)	1882(13)	2234(11)	-441(9)	35(3)
C(21)	3160(11)	6737(10)	-565(9)	27(2)
C(22)	1778(11)	6408(10)	-1220(9)	28(3)
C(23)	1175(13)	7304(11)	-1499(9)	36(3)
C(24)	1328(12)	8187(11)	-547(9)	34(3)
C(25)	2703(13)	8517(11)	106(10)	38(3)
C(26)	3282(11)	7576(11)	373(8)	29(3)
C(31)	-1814(13)	8504(11)	6148(9)	39(3)
C(32)	-1413(17)	9301(13)	5780(12)	61(4)
C(33)	-1616(18)	10372(13)	6348(11)	66(4)
C(34)	-961(16)	10598(13)	7478(11)	61(4)
C(35)	-1370(16)	9812(13)	7879(11)	54(4)
C(36)	-1128(14)	8778(12)	7313(10)	46(4)

Fortsetzung Tab. 9.5.13

C(41)	2926(17)	8447(15)	6142(13)	77(5)
C(42')	3080(40)	9070(30)	5560(20)	70(10)
C(43')	4270(40)	9890(30)	6090(30)	58(10)
C(44')	4240(40)	10520(20)	7120(20)	52(9)
C(45')	4180(30)	9880(20)	7770(18)	28(7)
C(46')	2890(30)	9170(20)	7172(19)	37(8)
C(42)	4030(20)	8430(20)	5841(19)	48(5)
C(43)	4710(30)	9540(30)	6090(20)	56(6)
C(44)	5010(30)	10170(20)	7200(20)	54(6)
C(45)	3650(20)	10230(20)	7360(20)	50(5)
C(46)	3270(30)	8900(20)	7340(20)	47(6)

Tab. 9.5.14 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 33

	x	y	z	U(eq)
Au	6046(1)	5000	6446(1)	27(1)
S	2897(2)	4012(2)	5755(1)	21(1)
N(1)	6008(6)	3496(5)	6454(5)	32(2)
N(2)	3328(8)	5000	6159(7)	27(3)
O(1)	2370(5)	3419(4)	6315(4)	33(2)
O(2)	3712(4)	3484(4)	5386(4)	29(2)
C(1)	1935(6)	4482(5)	4935(6)	20(2)
C(2)	1238(7)	3965(7)	4370(6)	40(3)
C(3)	529(8)	4474(7)	3798(8)	64(4)
C(11)	6010(6)	3013(6)	7299(5)	25(2)
C(12)	4994(7)	3258(7)	7645(6)	32(2)
C(13)	4994(7)	2773(8)	8500(6)	36(2)
C(14)	5972(7)	3066(8)	9121(6)	45(3)
C(15)	7006(7)	2854(8)	8768(6)	42(3)
C(16)	6990(6)	3316(7)	7911(6)	29(2)
C(99)	7673(12)	0	8097(9)	55(5)
Cl(1)	8436(3)	0	9096(3)	61(1)
Cl(2)	6294(3)	0	8146(3)	62(1)
C(98)	5000	530(32)	10000	111(13)
Cl(3)	4089(5)	0	9318(5)	150(3)

Tab. 9.5.15 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 36

	x	y	z	U(eq)
Au	2526(1)	5106(1)	2096(1)	45(1)
Ag	2534(1)	5064(1)	6106(1)	30(1)
S(1)	932(2)	4809(2)	7482(4)	27(1)
S(2)	1381(2)	3542(2)	5311(4)	25(1)
S(3)	3707(2)	6558(2)	5271(4)	21(1)
S(4)	4120(2)	5314(2)	7527(4)	26(1)
O(1)	1209(5)	5617(5)	7923(13)	50(3)
O(2)	227(4)	4774(5)	6744(11)	32(2)
O(3)	2071(5)	3293(6)	4656(11)	45(2)
O(4)	1020(5)	2941(5)	6304(10)	38(2)
O(5)	3024(4)	6832(5)	4649(11)	37(2)
O(6)	4110(5)	7148(5)	6235(10)	33(2)
O(7)	3785(5)	4551(5)	8158(12)	47(2)
O(8)	4809(4)	5257(5)	6754(11)	32(2)
N(1)	1949(6)	6188(6)	2421(16)	50(3)
N(2)	3097(7)	4067(8)	1860(30)	97(5)
N(3)	1545(4)	4408(6)	6279(12)	26(2)
N(4)	3521(5)	5728(6)	6327(12)	27(2)
C(1)	904(7)	4185(8)	9229(17)	46(3)
C(2)	800(7)	3798(6)	3680(13)	30(3)
C(3)	4257(6)	6252(7)	3633(14)	32(3)
C(4)	4221(7)	5992(8)	9234(17)	40(3)
C(11)	1206(7)	6128(8)	2910(20)	57(4)
C(12)	865(9)	6974(7)	2480(30)	73(5)
C(13)	1489(12)	7451(10)	1620(20)	79(5)
C(14)	2022(11)	6800(9)	1100(20)	67(4)
C(21)	2812(8)	3333(8)	1026(18)	44(3)
C(22)	3308(8)	2616(8)	1513(17)	51(4)
C(23)	3970(7)	3013(8)	2200(30)	58(4)
C(24)	3689(8)	3859(8)	2844(19)	53(4)

Tab. 9.5.16 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 37

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	2280(1)	753(1)	4424(1)	23(1)
S(1)	1622(2)	-935(3)	4377(2)	32(1)
S(11)	3528(2)	1889(3)	4077(1)	24(1)
S(12)	3149(2)	3202(3)	4961(2)	28(1)
O(111)	3732(4)	3048(8)	3901(3)	27(2)
O(112)	3182(4)	1012(9)	3620(4)	38(2)
O(121)	2745(5)	2926(9)	5341(4)	51(3)
O(122)	3890(4)	3340(8)	5234(4)	27(2)
N(1)	2999(5)	2121(9)	4457(4)	26(3)
C(11)	2150(7)	-2080(12)	4168(6)	39(3)
C(12)	2117(8)	-1777(14)	3536(7)	51(4)
C(13)	1404(9)	-1225(14)	3220(6)	56(4)
C(14)	1027(7)	-975(13)	3641(6)	41(4)
C(111)	4266(6)	1154(12)	4551(6)	32(3)
C(121)	2846(7)	4554(13)	4582(7)	47(4)
Au(2)	911(1)	2524(1)	4202(1)	22(1)
S(2)	723(2)	1375(3)	4927(2)	34(1)
S(21)	915(2)	5061(3)	3536(1)	20(1)
S(22)	1004(2)	2910(3)	2897(1)	27(1)
O(211)	1346(4)	5625(8)	3233(4)	32(2)
O(212)	1058(4)	5345(8)	4155(3)	28(2)
O(221)	938(5)	1632(8)	2993(4)	46(3)
O(222)	517(4)	3476(8)	2395(3)	26(2)
N(2)	1003(5)	3573(9)	3508(4)	17(2)
C(21)	13(6)	2135(14)	5101(6)	40(4)
C(22)	353(8)	3034(16)	5572(6)	59(4)
C(23)	983(7)	2440(18)	5985(6)	57(4)
C(24)	1372(6)	1823(13)	5628(5)	34(3)
C(211)	51(6)	5391(13)	3159(5)	36(4)
C(221)	1843(6)	3165(15)	2835(6)	46(4)
Au(3)	4803(1)	1484(1)	3076(1)	30(1)
S(3)	3856(2)	863(4)	2329(2)	38(1)
S(31)	6087(1)	986(3)	4244(1)	20(1)
S(32)	5775(2)	3468(3)	3910(2)	28(1)
O(311)	6259(4)	1437(8)	4844(3)	31(2)
O(312)	5710(4)	-129(8)	4109(4)	26(2)
O(321)	6508(4)	3676(8)	4138(4)	35(2)
O(322)	5388(4)	4067(8)	3369(4)	43(3)
N(3)	5625(5)	2019(9)	3797(4)	20(2)
C(31)	3161(6)	1898(14)	2343(6)	38(4)
C(32)	3026(9)	2749(19)	1867(8)	91(6)
C(33)	3720(8)	2923(14)	1710(8)	58(4)
C(34)	4020(8)	1615(13)	1757(9)	70(6)

Fortsetzung Tab. 9.5.16

C(311)	6861(6)	834(13)	4078(6)	34(3)
C(321)	5415(6)	3861(12)	4466(5)	29(3)
Au(4)	2948(1)	-2303(1)	2209(1)	35(1)
S(4)	4053(2)	-2504(4)	2785(2)	42(1)
S(41)	1592(2)	-1105(4)	1291(2)	35(1)
S(42)	1566(2)	-3666(3)	1523(2)	31(1)
O(411)	846(4)	-1196(8)	1127(4)	36(2)
O(412)	1936(5)	-71(9)	1627(5)	60(3)
O(421)	2052(4)	-4545(9)	1848(4)	40(3)
O(422)	1281(5)	-3816(9)	900(4)	47(3)
N(4)	1937(5)	-2310(10)	1672(4)	31(3)
C(41)	4052(8)	-3978(14)	3160(8)	63(5)
C(42)	3932(11)	-3647(19)	3733(9)	88(6)
C(43)	4293(10)	-2543(19)	3930(7)	82(5)
C(44)	4169(7)	-1616(13)	3445(6)	41(4)
C(411)	1815(7)	-1145(16)	631(7)	56(5)
C(421)	870(7)	-3654(13)	1818(7)	47(4)

Tab. 9.5.17 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 38

	x	y	z	U(eq)
Au	717(1)	8143(1)	3726(1)	29(1)
Cl(1)	2471(1)	8706(1)	9846(2)	45(1)
Cl(2)	-1143(1)	4598(1)	1837(2)	45(1)
S(1)	957(1)	9004(1)	2777(2)	43(1)
S(2)	1254(1)	6983(1)	5477(1)	23(1)
S(3)	-322(1)	7196(1)	4621(2)	25(1)
N	512(3)	7367(3)	4614(4)	24(1)
O(1)	1805(2)	7010(2)	4951(4)	29(1)
O(2)	1041(3)	6358(2)	5769(4)	29(1)
O(3)	-782(3)	7712(2)	3970(4)	33(1)
O(4)	-302(3)	7078(2)	5751(4)	33(1)
C(1)	1412(6)	9616(4)	3844(8)	66(3)
C(2)	2245(6)	9513(5)	4057(10)	88(4)
C(3)	2310(5)	9377(4)	2947(10)	73(3)
C(4)	1794(5)	8825(4)	2436(8)	53(2)
C(11)	1596(4)	7464(3)	6717(5)	23(2)
C(12)	2104(4)	7955(3)	6791(5)	25(2)
C(13)	2374(4)	8342(3)	7747(6)	28(2)
C(14)	2132(4)	8225(3)	8628(5)	27(2)
C(15)	1624(4)	7729(4)	8577(6)	30(2)
C(16)	1349(4)	7352(3)	7618(6)	30(2)
C(21)	-596(3)	6465(3)	3831(5)	17(1)
C(22)	-575(4)	5872(3)	4404(6)	27(2)
C(23)	-764(4)	5291(3)	3789(6)	27(2)
C(24)	-961(4)	5323(3)	2616(6)	28(2)
C(25)	-994(4)	5912(3)	2065(6)	29(2)
C(26)	-813(4)	6476(3)	2664(5)	24(2)
O(99)	0	10830(5)	2500	112(4)
C(98)	-40(8)	11142(6)	3479(11)	104(5)
C(99)	-244(11)	10773(7)	4165(12)	187(10)

Tab. 9.5.18 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für **39**

	x	y	z	U(eq)
Au	9864(1)	3809(1)	2202(1)	22(1)
I(1)	10315(1)	15(1)	7107(1)	34(1)
I(2)	917(1)	3464(1)	-918(1)	51(1)
S(1)	12469(2)	5195(2)	1922(1)	25(1)
S(2)	6921(2)	2887(1)	3555(1)	21(1)
S(3)	6312(2)	1168(1)	1630(1)	22(1)
O(1)	5112(5)	2239(4)	3487(4)	27(1)
O(2)	7744(6)	4381(4)	3813(4)	27(1)
O(3)	7444(6)	1022(5)	963(4)	32(1)
O(4)	5410(6)	1(4)	2154(4)	30(1)
N(1)	7490(6)	2542(5)	2455(4)	22(1)
C(1)	13076(9)	6868(6)	2739(6)	36(2)
C(2)	14597(11)	6978(8)	3492(7)	53(2)
C(3)	14395(11)	5547(9)	3741(6)	48(2)
C(4)	13952(9)	4642(7)	2706(6)	33(2)
C(21)	7843(8)	2109(6)	4488(5)	19(1)
C(22)	6970(8)	741(6)	4659(5)	23(1)
C(23)	7683(9)	139(6)	5410(5)	27(1)
C(24)	9256(8)	929(7)	5968(5)	25(1)
C(25)	10150(8)	2282(6)	5796(6)	29(2)
C(26)	9432(9)	2886(6)	5040(5)	27(1)
C(31)	4819(8)	1703(6)	918(5)	22(1)
C(32)	5354(9)	2630(7)	201(6)	35(2)
C(33)	4211(10)	3107(8)	-338(6)	43(2)
C(34)	2553(10)	2633(7)	-146(5)	34(2)
C(35)	2012(8)	1697(7)	558(6)	30(2)
C(36)	3175(8)	1219(6)	1101(5)	27(1)

Tab. 9.5.19 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 39a

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	6862(1)	7064(1)	942(1)	27(1)
Au(2)	11526(1)	2011(1)	920(1)	28(1)
I(1)	9848(2)	-740(1)	2752(1)	46(1)
I(2)	2578(2)	3569(1)	913(1)	54(1)
I(3)	4831(2)	9840(1)	2645(1)	48(1)
I(4)	8106(1)	5522(1)	811(1)	43(1)
S(1)	8669(5)	7379(3)	599(2)	32(1)
S(2)	13393(5)	1758(3)	575(3)	45(2)
S(3)	3974(5)	6682(3)	789(3)	34(1)
S(4)	5103(5)	6721(2)	1976(2)	27(1)
S(5)	8596(5)	2338(3)	769(2)	28(1)
S(6)	9780(5)	2344(3)	1943(2)	29(1)
N(1)	5237(13)	6770(8)	1248(7)	34(4)
N(2)	9862(14)	2258(7)	1220(7)	31(4)
O(1)	4411(13)	6801(7)	233(6)	57(5)
O(2)	2930(11)	7040(7)	987(6)	39(4)
O(3)	6252(11)	6463(6)	2224(6)	34(4)
O(4)	3959(13)	6414(6)	2102(6)	38(4)
O(5)	8985(10)	2111(6)	204(5)	32(3)
O(6)	7549(11)	2039(7)	988(6)	46(4)
O(7)	10964(13)	2613(6)	2157(7)	46(4)
O(8)	8661(12)	2646(6)	2068(6)	34(4)
C(1)	9917(18)	7202(10)	1165(11)	53(6)
C(2)	10351(19)	7870(10)	1394(9)	47(5)
C(3)	9520(20)	8354(11)	1295(10)	66(7)
C(4)	8768(17)	8270(9)	701(8)	29(5)
C(5)	13550(20)	906(11)	585(9)	57(6)
C(6)	14180(30)	759(14)	1138(12)	98(8)
C(7)	15100(20)	1239(13)	1357(12)	87(8)
C(8)	14622(18)	1894(12)	1189(12)	67(7)
C(11)	3553(14)	5848(10)	833(7)	32(5)
C(12)	4378(17)	5429(10)	665(7)	49(6)
C(13)	4149(18)	4754(9)	678(8)	48(5)
C(14)	3014(16)	4553(9)	876(9)	42(5)
C(15)	2149(17)	5014(8)	1032(9)	34(5)
C(16)	2486(16)	5665(8)	1029(8)	35(5)
C(21)	5037(14)	7545(9)	2204(7)	29(4)
C(22)	3888(17)	7833(8)	2242(7)	34(5)
C(23)	3814(18)	8499(8)	2384(7)	30(4)
C(24)	4893(15)	8861(9)	2490(8)	31(4)
C(25)	6055(18)	8565(9)	2441(8)	32(4)
C(26)	6120(16)	7892(9)	2312(8)	32(4)

Fortsetzung Tab. 9.5.19

C(31)	8303(14)	3169(8)	729(7)	21(4)
C(32)	7457(15)	3502(9)	1052(7)	41(5)
C(33)	7388(15)	4156(8)	1047(7)	23(5)
C(34)	8162(15)	4503(9)	729(8)	34(5)
C(35)	8990(15)	4202(8)	403(7)	20(4)
C(36)	9094(16)	3546(8)	407(7)	27(4)
C(41)	9801(13)	1521(10)	2213(7)	27(4)
C(42)	8694(18)	1229(8)	2287(7)	33(5)
C(43)	8675(18)	599(9)	2448(8)	41(5)
C(44)	9818(14)	258(9)	2530(8)	39(5)
C(45)	10976(16)	577(9)	2461(8)	33(5)
C(46)	10929(16)	1212(8)	2288(8)	29(4)
C(98)	3660(20)	8575(11)	596(12)	70(8)
Cl(1)	5157(7)	8683(4)	842(4)	99(3)
Cl(2)	2612(8)	9151(4)	759(6)	161(5)
C(99)	8820(20)	533(14)	806(13)	94(10)
Cl(3)	10260(8)	210(4)	818(4)	122(3)
Cl(4)	7666(8)	-62(4)	891(5)	115(3)

Tab. 9.5.20 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 40a

	x	y	z	U(eq)
Au	6181(1)	5140(1)	7156(1)	33(1)
Cl	2749(1)	7176(1)	7994(1)	35(1)
P(1)	7790(2)	3924(1)	8313(1)	36(1)
P(2)	6867(1)	4269(1)	6780(1)	27(1)
P(3)	6028(1)	6653(1)	7590(1)	27(1)
P(4)	4596(1)	5587(1)	7286(1)	27(1)
Se(1)	7577(1)	4833(1)	8573(1)	63(1)
Se(2)	7137(1)	6230(1)	7035(1)	33(1)
C(1)	6958(5)	3709(3)	7488(3)	27(2)
C(2)	4702(5)	6410(3)	7253(4)	28(2)
C(11)	7426(5)	3398(3)	8967(4)	34(2)
C(12)	7354(5)	2791(4)	8830(4)	39(2)
C(13)	7128(6)	2399(4)	9353(4)	47(2)
C(14)	6965(6)	2616(4)	9998(4)	46(2)
C(15)	7031(7)	3217(4)	10124(5)	54(2)
C(16)	7248(6)	3612(4)	9617(4)	48(2)
C21a	9034(25)	3805(17)	8257(21)	55(6)
C22a	9458(25)	3353(16)	7896(20)	61(7)
C23a	10548(23)	3267(11)	7885(16)	65(6)
C24a	11241(27)	3681(13)	8253(18)	87(8)
C25a	10865(24)	4149(15)	8623(18)	85(8)
C26a	9769(24)	4197(19)	8634(22)	78(7)
C21'b	9221(22)	3708(15)	8225(20)	42(5)
C22'b	9378(21)	3171(14)	7918(16)	42(5)
C23'b	10403(17)	2984(11)	7902(14)	52(5)
C24'b	11218(19)	3354(9)	8169(14)	53(5)
C25'b	11041(19)	3889(14)	8495(18)	64(6)
C26'b	10023(21)	4084(17)	8517(22)	60(6)
C(31)	5988(5)	3936(3)	6032(3)	27(2)
C(32)	5793(5)	4256(4)	5404(4)	41(2)
C(33)	5063(5)	4063(4)	4830(4)	43(2)
C(34)	4520(6)	3540(4)	4879(4)	41(2)
C(35)	4712(6)	3216(4)	5506(4)	45(2)
C(36)	5453(5)	3410(3)	6079(4)	35(2)
C(41)	8160(5)	4263(3)	6525(3)	28(2)
C(42)	8495(5)	3777(4)	6168(4)	42(2)
C(43)	9501(6)	3777(4)	6010(4)	49(2)
C(44)	10169(6)	4236(4)	6211(5)	53(2)
C(45)	9854(6)	4708(4)	6561(5)	57(2)
C(46)	8851(5)	4728(3)	6732(4)	40(2)
C(51)	6054(5)	7466(3)	7491(3)	28(2)
C(52)	6690(6)	7800(3)	7994(4)	45(2)
C(53)	6766(7)	8417(4)	7921(4)	54(2)
C(54)	6202(6)	8684(4)	7340(4)	44(2)

Fortsetzung Tab. 9.5.20

C(55)	5570(6)	8364(3)	6832(4)	39(2)
C(56)	5489(6)	7747(3)	6903(4)	40(2)
C(61)	6268(5)	6517(3)	8543(4)	27(2)
C(62)	7261(5)	6338(3)	8872(4)	36(2)
C(63)	7472(6)	6289(4)	9606(4)	47(2)
C(64)	6704(5)	6421(4)	10003(4)	41(2)
C(65)	5721(6)	6586(4)	9667(4)	43(2)
C(66)	5485(6)	6635(3)	8938(4)	34(2)
C(71)	4103(6)	5401(3)	8094(4)	36(2)
C(72)	3149(7)	5581(4)	8220(4)	57(2)
C(73)	2765(8)	5396(4)	8822(5)	69(3)
C(74)	3364(8)	5031(4)	9307(5)	65(3)
C(75)	4325(8)	4841(4)	9188(4)	60(2)
C(76)	4680(7)	5036(4)	8586(4)	51(2)
C(81)	3504(5)	5425(3)	6561(3)	27(2)
C(82)	2665(5)	5815(3)	6377(4)	36(2)
C(83)	1883(6)	5694(4)	5820(4)	43(2)
C(84)	1929(5)	5177(4)	5429(4)	41(2)
C(85)	2746(5)	4773(4)	5618(4)	40(2)
C(86)	3531(5)	4905(3)	6174(4)	30(2)
C(98)	11007(7)	1905(4)	9218(6)	86(3)
Cl(1)	11015(2)	1127(1)	9224(2)	78(1)
Cl(2)	9783(2)	2184(2)	9291(2)	111(1)
Cl(3)	11916(3)	2146(3)	9923(4)	262(4)
C(99)	510(9)	6553(5)	8579(7)	101(3)
Cl(4)	124(3)	6208(2)	7774(3)	164(2)
Cl(5)	313(3)	6051(2)	9271(3)	167(2)
Cl(6)	-145(4)	7177(2)	8684(3)	190(2)

Tab. 9.5.21 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 40b

	x	y	z	U(eq)
Au	4444(1)	3494(1)	5789(1)	26(1)
Cl	4704(1)	8498(2)	5871(3)	42(1)
Se(1)	3482(1)	2658(1)	6817(1)	30(1)
Se(2)	3580(1)	4258(1)	4722(1)	37(1)
P(1)	3691(1)	1202(2)	6470(2)	21(1)
P(2)	4754(1)	1941(2)	5450(2)	21(1)
P(3)	3694(1)	5721(2)	5135(2)	28(1)
P(4)	4689(1)	5036(2)	6274(2)	25(1)
C(1)	4479(5)	1042(7)	6216(6)	25(2)
C(2)	4443(5)	5929(6)	5517(6)	29(2)
C(11)	3562(4)	343(7)	7296(6)	26(2)
C(12)	3995(5)	-287(8)	7599(6)	38(3)
C(13)	3870(6)	-922(8)	8249(7)	50(3)
C(14)	3306(5)	-954(9)	8572(7)	48(3)
C(15)	2859(5)	-339(8)	8281(6)	40(3)
C(16)	2992(4)	318(8)	7643(6)	31(2)
C(21)	3258(4)	753(6)	5588(6)	24(2)
C(22)	3268(5)	-237(8)	5412(6)	31(2)
C(23)	2945(5)	-589(9)	4739(7)	52(3)
C(24)	2633(6)	51(10)	4247(8)	63(4)
C(25)	2637(6)	1045(10)	4413(8)	58(4)
C(26)	2954(5)	1383(9)	5093(6)	40(3)
C(31)	4566(3)	1497(7)	4419(5)	23(2)
C(32)	4508(5)	496(7)	4222(6)	36(2)
C(33)	4390(6)	243(8)	3412(6)	48(3)
C(34)	4341(6)	921(8)	2797(7)	49(3)
C(35)	4411(6)	1892(9)	2980(6)	46(3)
C(36)	4526(5)	2190(7)	3775(6)	34(2)
C(41)	5559(5)	1751(6)	5562(5)	26(2)
C(42)	5916(4)	2580(6)	5621(6)	29(2)
C(43)	6539(4)	2481(7)	5693(8)	37(2)
C(44)	6789(4)	1565(7)	5746(10)	38(2)
C(45)	6428(4)	734(7)	5687(8)	37(3)
C(46)	5813(4)	816(7)	5601(6)	34(3)
C(51)	3211(5)	6105(7)	5955(7)	32(3)
C(52)	2833(5)	5456(10)	6371(7)	51(3)
C(53)	2450(6)	5786(11)	6995(8)	68(4)
C(54)	2450(6)	6762(10)	7199(9)	68(4)
C(55)	2816(6)	7407(11)	6809(8)	59(3)
C(56)	3192(6)	7066(9)	6199(7)	46(3)
C(61)	3550(5)	6551(8)	4292(6)	36(2)
C(62)	2953(6)	6736(7)	4103(7)	48(3)
C(63)	2805(7)	7322(9)	3418(8)	63(4)
C(64)	3247(7)	7737(10)	2927(8)	70(4)

Fortsetzung Tab. 9.5.21

C(65)	3831(7)	7533(10)	3115(7)	63(4)
C(66)	3996(6)	6925(8)	3809(7)	51(3)
C(71)	5485(5)	5290(6)	6385(6)	29(2)
C(72)	5789(5)	5974(10)	5964(9)	80(5)
C(73)	6405(5)	6107(12)	6072(9)	99(6)
C(74)	6712(6)	5500(11)	6577(9)	86(5)
C(75)	6417(5)	4844(12)	7029(10)	92(6)
C(76)	5806(5)	4711(11)	6913(9)	75(5)
C(81)	4395(5)	5314(7)	7302(6)	34(2)
C(82)	4321(5)	4523(8)	7832(7)	47(3)
C(83)	4137(6)	4668(9)	8648(7)	57(3)
C(84)	4008(6)	5603(9)	8927(8)	58(3)
C(85)	4072(6)	6394(9)	8373(8)	57(3)
C(86)	4280(5)	6261(8)	7575(7)	48(3)
O	5301(4)	7563(7)	4367(6)	79(3)
C(98)	4303(8)	1731(12)	9056(11)	92(6)
C(99)	6276(7)	-1717(11)	4535(11)	81(5)

Tab. 9.5.22 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 42a

	x	y	z	U(eq)
Ag	8680(1)	4103(1)	4561(1)	31(1)
Se(1)	9186(1)	3345(1)	4024(1)	38(1)
Se(2)	8180(1)	4791(1)	3578(1)	33(1)
P(1)	9005(1)	1903(2)	4057(1)	31(1)
P(2)	8519(1)	2536(2)	4916(1)	28(1)
P(3)	8352(1)	6227(2)	3763(1)	27(1)
P(4)	8751(1)	5678(2)	5043(1)	26(1)
C(1)	8838(2)	1627(6)	4750(4)	27(2)
C(2)	8426(2)	6506(6)	4585(4)	26(2)
C(11)	9359(2)	1074(6)	4033(4)	33(2)
C(12)	9575(3)	1253(8)	3619(5)	56(3)
C(13)	9841(3)	628(8)	3579(6)	66(3)
C(14)	9897(3)	-169(8)	3937(6)	67(3)
C(15)	9691(3)	-323(9)	4349(7)	83(4)
C(16)	9417(3)	279(8)	4404(6)	62(3)
C(21)	8661(2)	1596(6)	3397(4)	36(2)
C(22)	8524(3)	2263(8)	2960(4)	50(3)
C(23)	8274(3)	2006(9)	2456(5)	72(4)
C(24)	8157(3)	1081(8)	2391(6)	64(3)
C(25)	8289(3)	401(9)	2830(5)	63(3)
C(26)	8543(3)	666(8)	3332(4)	45(2)
C(31)	8523(2)	2297(6)	5735(4)	29(2)
C(32)	8441(2)	1416(7)	5945(4)	42(2)
C(33)	8424(3)	1262(8)	6566(4)	51(3)
C(34)	8498(3)	2007(7)	6969(5)	48(3)
C(35)	8590(3)	2882(8)	6788(4)	49(3)
C(36)	8599(3)	3034(7)	6164(4)	42(2)
C(41)	8084(2)	2140(6)	4540(4)	26(2)
C(42)	7830(2)	2853(7)	4421(4)	35(2)
C(43)	7482(2)	2624(8)	4200(4)	42(2)
C(44)	7376(3)	1687(7)	4096(5)	45(2)
C(45)	7629(2)	988(7)	4204(5)	44(2)
C(46)	7978(2)	1203(7)	4432(4)	34(2)
C(51)	8032(2)	7076(6)	3372(4)	32(2)
C(52)	7826(3)	6824(8)	2801(4)	52(3)
C(53)	7583(3)	7496(9)	2480(5)	60(3)
C(54)	7558(3)	8374(8)	2727(5)	56(3)
C(55)	7760(3)	8614(8)	3287(5)	61(3)
C(56)	8007(3)	7963(7)	3622(5)	45(2)
C(61)	8765(2)	6494(6)	3544(4)	31(2)
C(62)	8905(2)	7396(7)	3614(4)	44(2)
C(63)	9219(3)	7612(9)	3459(5)	59(3)
C(64)	9403(3)	6897(8)	3231(6)	70(3)
C(65)	9275(3)	5971(10)	3156(6)	65(3)

Fortsetzung Tab. 9.5.22

C(66)	8952(2)	5801(8)	3319(4)	45(2)
C(71)	9165(2)	6297(6)	5128(4)	30(2)
C(72)	9203(2)	7248(6)	5313(4)	33(2)
C(73)	9530(3)	7697(7)	5379(5)	48(3)
C(74)	9812(3)	7192(7)	5244(6)	60(3)
C(75)	9778(3)	6265(8)	5046(7)	68(4)
C(76)	9451(2)	5820(7)	4994(5)	52(3)
C(81)	8637(2)	5733(6)	5810(4)	25(2)
C(82)	8881(2)	5919(7)	6341(4)	42(2)
C(83)	8788(3)	5872(8)	6918(4)	52(3)
C(84)	8460(2)	5641(7)	6965(4)	46(3)
C(85)	8215(3)	5441(7)	6453(4)	41(2)
C(86)	8305(2)	5490(7)	5869(4)	33(2)
C(97)	9427(5)	1790(16)	6661(8)	153(8)
C(98)	9150(5)	-475(14)	6096(8)	115(6)
C(99)	7816(4)	-8736(9)	287(6)	73(4)
Cl	8607(1)	816(2)	-152(1)	45(1)
Cl(1)	7545(1)	-9460(2)	665(2)	66(1)
Cl(2)	7926(1)	-7673(3)	699(2)	85(1)
Cl(3)	9151(4)	-1356(12)	6770(6)	441(12)
Cl(4)	9298(3)	309(12)	6724(10)	432(10)
Cl(5)	9574(2)	2537(5)	6075(4)	171(3)
Cl(6)	9786(2)	1456(8)	7262(4)	240(4)

Tab. 9.5.23 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 42b

	x	y	z	U(eq)
Ag	6340(1)	891(1)	5433(1)	39(1)
Se(1)	5831(1)	1644(1)	5966(1)	49(1)
Se(2)	6813(1)	195(1)	6410(1)	46(1)
P(1)	5999(1)	3085(1)	5904(1)	38(1)
P(2)	6500(1)	2453(1)	5072(1)	33(1)
P(3)	6644(1)	-1239(1)	6224(1)	37(1)
P(4)	6264(1)	-686(1)	4963(1)	33(1)
C(1)	6175(2)	3325(4)	5223(3)	34(2)
C(2)	6571(2)	-1510(4)	5412(3)	34(2)
C(11)	6328(2)	3445(5)	6539(3)	37(2)
C(12)	6427(2)	4391(5)	6600(3)	48(2)
C(13)	6678(2)	4662(6)	7079(4)	66(3)
C(14)	6832(2)	4008(8)	7504(4)	81(3)
C(15)	6739(3)	3085(8)	7453(4)	92(4)
C(16)	6486(2)	2796(6)	6969(4)	59(2)
C(21)	5648(2)	3902(5)	5905(3)	37(2)
C(22)	5607(2)	4719(5)	5563(3)	71(3)
C(23)	5332(2)	5338(6)	5599(4)	79(3)
C(24)	5101(2)	5149(6)	5976(4)	73(3)
C(25)	5144(2)	4321(7)	6311(4)	72(3)
C(26)	5413(2)	3696(5)	6285(4)	59(2)
C(31)	6499(2)	2653(4)	4259(3)	31(2)
C(32)	6548(2)	3547(5)	4025(3)	38(2)
C(33)	6552(2)	3663(6)	3405(3)	53(2)
C(34)	6509(2)	2901(6)	3025(4)	59(2)
C(35)	6453(2)	2025(6)	3237(3)	52(2)
C(36)	6446(2)	1895(5)	3856(3)	44(2)
C(41)	6921(2)	2901(5)	5428(3)	31(2)
C(42)	7173(2)	2212(5)	5593(3)	43(2)
C(43)	7512(2)	2458(6)	5819(3)	55(2)
C(44)	7601(2)	3417(7)	5883(3)	59(2)
C(45)	7347(2)	4095(6)	5727(3)	61(2)
C(46)	7008(2)	3845(5)	5504(3)	46(2)
C(51)	6245(2)	-1515(5)	6461(3)	38(2)
C(52)	6070(2)	-829(6)	6716(3)	65(3)
C(53)	5759(3)	-1019(8)	6887(4)	91(3)
C(54)	5612(3)	-1910(9)	6781(4)	97(4)
C(55)	5791(3)	-2625(8)	6538(4)	89(3)
C(56)	6102(2)	-2411(6)	6355(3)	53(2)
C(61)	6959(2)	-2072(5)	6622(3)	35(2)
C(62)	7011(2)	-2967(5)	6386(3)	57(2)
C(63)	7245(2)	-3605(6)	6706(4)	68(3)
C(64)	7431(2)	-3349(6)	7269(4)	62(3)
C(65)	7385(2)	-2479(7)	7505(4)	66(3)

Fortsetzung Tab. 9.5.23

C(66)	7146(2)	-1834(6)	7189(3)	50(2)
C(71)	6374(2)	-780(4)	4200(3)	34(2)
C(72)	6712(2)	-646(5)	4136(3)	51(2)
C(73)	6803(2)	-613(5)	3557(4)	65(3)
C(74)	6553(2)	-726(6)	3045(4)	63(3)
C(75)	6215(2)	-850(6)	3104(3)	69(3)
C(76)	6125(2)	-876(5)	3684(3)	54(2)
C(81)	5847(2)	-1290(5)	4888(3)	36(2)
C(82)	5574(2)	-814(6)	5049(3)	60(2)
C(83)	5244(2)	-1248(6)	5006(4)	77(3)
C(84)	5205(2)	-2146(6)	4788(4)	61(3)
C(85)	5473(2)	-2635(5)	4617(3)	49(2)
C(86)	5797(2)	-2200(5)	4683(3)	39(2)
Cl	6409(1)	-4134(1)	5094(1)	59(1)
O(1)	5887(2)	5421(5)	3903(3)	112(2)
O(2)	5607(2)	3582(5)	3986(3)	124(3)
O(3)	5103(5)	-442(17)	2963(17)	336(25)
O(4)	7301(3)	4403(10)	9274(6)	286(6)
C(101)	6023(4)	5974(14)	3416(6)	168(7)
C(102)	5782(6)	5216(24)	2783(8)	139(11)
C(112)	5840(7)	6485(28)	3027(15)	167(15)
C(201)	5543(3)	2919(13)	3464(6)	177(7)
C(202)	5460(3)	1861(12)	3825(8)	188(7)
C(301)	5060(10)	-1414(37)	3099(14)	198(27)
C(302)	5015(31)	-1882(46)	2323(22)	287(36)
C(401)	7175(4)	3172(12)	9272(7)	206(7)
C(402)	7634(4)	3427(11)	9822(7)	62(5)
C(412)	7174(4)	3532(10)	9940(7)	53(4)

Tab. 9.5.24 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 45

	x	y	z	U(eq)
Zn	2449(1)	10258(1)	6021(1)	37(1)
P(1)	2756(1)	6758(3)	5123(1)	32(1)
P(2)	2423(1)	7649(3)	6697(1)	32(1)
Se	2318(1)	9029(1)	4744(1)	40(1)
Cl(1)	1506(1)	11881(3)	6223(1)	51(1)
Cl(2)	3514(1)	11593(3)	6240(1)	55(1)
C(1)	2316(4)	6137(10)	5936(4)	37(2)
C(11)	3741(4)	6771(9)	5345(4)	35(2)
C(12)	4079(5)	5503(9)	5737(4)	43(2)
C(13)	4831(5)	5512(11)	5899(4)	50(2)
C(14)	5274(5)	6732(10)	5670(5)	54(2)
C(15)	4949(5)	7966(10)	5291(6)	61(3)
C(16)	4186(4)	8013(9)	5128(5)	47(2)
C(21)	2580(4)	5242(9)	4429(4)	37(2)
C(22)	3001(4)	5270(10)	3809(4)	40(2)
C(23)	2867(5)	4124(11)	3252(4)	51(2)
C(24)	2322(5)	3016(11)	3300(5)	58(3)
C(25)	1902(6)	2993(11)	3909(5)	60(3)
C(26)	2029(5)	4097(10)	4482(5)	50(2)
C(31)	3241(4)	7025(9)	7269(4)	34(2)
C(32)	3219(5)	5737(10)	7743(5)	57(3)
C(33)	3853(5)	5245(11)	8152(5)	60(3)
C(34)	4502(5)	6051(10)	8103(5)	46(2)
C(35)	4535(4)	7328(10)	7647(5)	45(2)
C(36)	3903(4)	7825(10)	7232(4)	39(2)
C(41)	1632(4)	7225(9)	7241(4)	35(2)
C(42)	1339(4)	8468(11)	7633(4)	46(2)
C(43)	756(5)	8190(13)	8067(5)	62(3)
C(44)	457(5)	6701(12)	8096(5)	67(3)
C(45)	742(5)	5436(12)	7730(5)	58(3)
C(46)	1341(4)	5698(10)	7307(5)	46(2)
C(99)	-122(13)	2774(20)	5041(13)	91(8)
Cl(3)	0	5000	5000	185(3)
Cl(4)	-267(3)	1780(8)	4170(3)	87(2)

Tab. 9.5.25 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für **49**

	x	y	z	U(eq)
Ag	4133(1)	5049(1)	5495(1)	33(1)
P(1)	6895(1)	3721(1)	5322(1)	30(1)
P(2)	4906(1)	3675(1)	6163(1)	28(1)
C(1)	6526(3)	3573(3)	6330(2)	29(1)
C(11)	8515(4)	3870(3)	5642(3)	36(1)
C(12)	9195(5)	3512(4)	5186(4)	80(2)
C(13)	10401(5)	3671(4)	5384(5)	108(3)
C(14)	10952(5)	4170(5)	6058(4)	89(2)
C(15)	10301(5)	4560(5)	6525(4)	104(3)
C(16)	9081(5)	4404(4)	6313(3)	82(2)
C(21)	6622(4)	2668(3)	4775(3)	36(1)
C(22)	7246(4)	1916(3)	5139(3)	45(1)
C(23)	7012(5)	1130(3)	4691(4)	60(2)
C(24)	6187(6)	1090(3)	3901(4)	73(2)
C(25)	5540(5)	1814(3)	3540(3)	63(2)
C(26)	5763(4)	2609(3)	3983(3)	44(1)
C(31)	4243(4)	2705(2)	5563(3)	30(1)
C(32)	4716(4)	1881(3)	5809(3)	45(1)
C(33)	4261(5)	1162(3)	5305(4)	58(1)
C(34)	3329(5)	1263(3)	4563(3)	59(2)
C(35)	2826(4)	2077(3)	4323(3)	52(1)
C(36)	3299(4)	2802(3)	4816(3)	39(1)
C(41)	4728(3)	3563(2)	7226(2)	29(1)
C(42)	3953(5)	2979(4)	7399(3)	73(2)
C(43)	3779(6)	2962(4)	8198(3)	105(3)
C(44)	4381(4)	3515(4)	8822(3)	63(2)
C(45)	5137(5)	4112(3)	8658(3)	55(1)
C(46)	5315(4)	4132(3)	7859(3)	53(1)
Cl(0)	2755(1)	3929(1)	2601(1)	52(1)
O(1)	3533(3)	4326(2)	3365(2)	62(1)
O(2)	2255(4)	4564(3)	1983(3)	122(2)
O(3)	1816(4)	3480(3)	2793(3)	104(2)
O(4)	3419(4)	3294(4)	2310(3)	134(2)
C(99)	1013(5)	1397(4)	6933(3)	81(2)
Cl(1)	1946(1)	826(1)	7826(1)	78(1)
Cl(2)	1493(2)	1285(1)	6041(1)	101(1)

Tab. 9.5.26 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 50

	x	y	z	U(eq)
Se	4878(1)	2839(1)	5321(1)	32(1)
P	4454(1)	3366(1)	3244(1)	19(1)
C(1)	5000	4227(6)	2500	24(1)
C(11)	4125(2)	2007(4)	2141(4)	22(1)
C(12)	3727(2)	2204(5)	800(5)	31(1)
C(13)	3493(2)	1153(5)	-37(5)	37(1)
C(14)	3653(2)	-64(5)	441(5)	34(1)
C(15)	4040(2)	-255(4)	1768(5)	33(1)
C(16)	4277(2)	769(4)	2640(5)	29(1)
C(21)	3770(2)	4435(4)	3034(4)	22(1)
C(22)	3324(2)	4059(4)	3663(5)	34(1)
C(23)	2786(2)	4792(5)	3554(5)	39(1)
C(24)	2695(2)	5923(5)	2832(5)	36(1)
C(25)	3144(2)	6319(5)	2206(5)	37(1)
C(26)	3679(2)	5580(5)	2301(5)	32(1)

Tab. 9.5.27 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 51

	x	y	z	U(eq)
Cl	397(1)	6670(1)	2207(1)	34(1)
N(2)	3031(2)	5153(2)	2330(1)	27(1)
C(21)	3523(2)	4757(2)	1791(1)	24(1)
C(22)	2514(3)	3956(2)	1539(1)	31(1)
C(23)	2981(3)	3548(2)	983(1)	42(1)
C(24)	3258(3)	4555(2)	605(1)	39(1)
C(25)	4234(2)	5388(2)	859(1)	37(1)
C(26)	3779(2)	5776(2)	1422(1)	33(1)
N(1)	2488(2)	3263(2)	3000(1)	31(1)
C(11)	2518(2)	3490(2)	3586(1)	28(1)
C(12)	3870(2)	3958(2)	3744(1)	36(1)
C(13)	3943(3)	4245(2)	4352(1)	46(1)
C(14)	3570(3)	3216(2)	4700(1)	43(1)
C(15)	2213(3)	2745(2)	4541(1)	43(1)
C(16)	2169(2)	2452(2)	3934(1)	36(1)

Tab. 9.5.28 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 52

	x	y	z	U(eq)
I	0	0	1236(1)	42(1)
N	0	0	7447(6)	48(1)
C(1)	1016(4)	-278(2)	6538(4)	46(1)
C(2)	1078(4)	-298(2)	4781(4)	40(1)
C(3)	0	0	3900(6)	33(1)

Atomkoordinaten für 53 s. Tab. 9.5.30

Tab. 9.5.29 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 54

	x	y	z	U(eq)
Au	0	2370(1)	2500	28(1)
Cl	0	3753(2)	2500	31(1)
O	0	505(8)	2500	39(3)
C	0	1172(10)	2500	28(3)

Tab. 9.5.30 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 53

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	2600(1)	6195(1)	-1051(1)	42(1)
S(1)	1659(4)	5895(9)	-606(6)	48(3)
C(1)	1710(30)	6470(30)	308(17)	87(12)
C(2)	1680(30)	5440(40)	826(17)	92(10)
C(3)	1770(30)	4440(30)	510(20)	82(10)
C(4)	1650(20)	4410(20)	-317(19)	66(10)
Au(2)	2562(1)	3829(1)	-1971(1)	42(1)
S(2)	1597(4)	4099(8)	-2341(6)	43(3)
C(5)	1540(20)	5610(20)	-2564(18)	54(9)
C(6)	1670(20)	5640(30)	-3388(19)	65(9)
C(7)	1490(20)	4700(30)	-3734(17)	72(9)
C(8)	1570(20)	3600(30)	-3276(16)	70(10)
C(11)	3424(17)	6410(20)	-1457(13)	44(7)
C(12)	3912(14)	6250(20)	-1077(18)	47(7)
C(13)	4504(14)	6270(20)	-1302(18)	51(7)
C(14)	4560(17)	6510(30)	-2030(12)	45(7)
C(15)	4081(14)	6700(30)	-2483(18)	40(6)
C(16)	3525(13)	6570(30)	-2142(18)	43(6)
F(1)	3883(10)	6040(20)	-355(12)	76(8)
F(2)	4974(8)	6070(20)	-925(14)	62(8)
F(3)	5125(9)	6498(18)	-2292(13)	60(7)
F(4)	4148(11)	6880(20)	-3160(12)	61(7)
F(5)	3068(8)	6781(19)	-2610(14)	55(7)
C(21)	3367(17)	3580(20)	-1626(12)	42(7)
C(22)	3901(13)	3721(19)	-2003(17)	44(6)
C(23)	4473(13)	3645(18)	-1719(17)	40(6)
C(24)	4535(16)	3440(30)	-1044(12)	43(6)
C(25)	4086(13)	3250(30)	-630(17)	40(6)
C(26)	3514(13)	3400(30)	-914(18)	45(6)
F(6)	3846(10)	3950(20)	-2707(12)	59(7)
F(7)	4953(8)	3880(20)	-2168(14)	65(8)
F(8)	5085(10)	3360(30)	-791(14)	81(9)
F(9)	4130(9)	3020(20)	100(12)	61(7)
F(10)	3058(8)	3218(19)	-459(13)	49(6)

9.3.4 Ausgewählte Torsionswinkel

Tab. 9.6.1 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 17a

N(1)-Au(1)-Au(2)-N(2)	65.3(2)	Au(1)-N(1)-C(14)-C(13)	164.6(6)
Cl(1)-Au(1)-Au(2)-N(2)	-114.57(17)	C(12)-C(13)-C(14)-N(1)	-15.5(10)
N(1)-Au(1)-Au(2)-N(2)#1	-114.7(2)	C(24)-N(2)-C(21)-C(22)	39.8(7)
Cl(1)-Au(1)-Au(2)-N(2)#1	65.43(17)	Au(2)-N(2)-C(21)-C(22)	168.4(5)
C(14)-N(1)-C(11)-C(12)	-39.3(8)	N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-36.1(8)
Au(1)-N(1)-C(11)-C(12)	-170.5(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	19.0(9)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	29.6(9)	C(21)-N(2)-C(24)-C(23)	-27.4(7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-8.3(10)	Au(2)-N(2)-C(24)-C(23)	-155.5(5)
C(11)-N(1)-C(14)-C(13)	34.2(9)	C(22)-C(23)-C(24)-N(2)	4.8(9)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 $-x+0.5$, $-y+0.5$, $-z$, #2 $-x+1$, y , $-z+0.5$

Tab. 9.6.2 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 17b.

C(14)-N(1)-C(11)-C(12)	-15.3(9)	C(22)-C(23)-C(24)-N(2)	-28.6(9)
Au(1)-N(1)-C(11)-C(12)	-143.1(6)	N(2)-Au(1)-Au(2)-N(3)	87.3(3)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-9.7(10)	N(1)-Au(1)-Au(2)-N(3)	-93.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	30.5(9)	N(2)-Au(1)-Au(2)-N(3)#1	-92.3(3)
C(11)-N(1)-C(14)-C(13)	34.4(8)	N(1)-Au(1)-Au(2)-N(3)#1	87.2(3)
Au(1)-N(1)-C(14)-C(13)	159.4(5)	C(34)-N(3)-C(31)-C(32)	33.7(7)
C(12)-C(13)-C(14)-N(1)	-40.6(9)	Au(2)-N(3)-C(31)-C(32)	163.0(4)
C(24)-N(2)-C(21)-C(22)	-35.9(9)	N(3)-C(31)-C(32)-C(33)	-41.6(7)
Au(1)-N(2)-C(21)-C(22)	-163.8(6)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	33.0(8)
N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	18.3(10)	C(31)-N(3)-C(34)-C(33)	-12.7(7)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	6.4(10)	Au(2)-N(3)-C(34)-C(33)	-141.4(5)
C(21)-N(2)-C(24)-C(23)	40.4(9)	C(32)-C(33)-C(34)-N(3)	-13.3(8)
Au(1)-N(2)-C(24)-C(23)	169.8(6)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 $-x+1$, y , $-z+0.5$

Tab. 9.6.3 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 18

C(15)-N(1)-C(11)-C(12)	-60.1(8)	Au-N(2)-C(21)-C(22)	-69.1(7)
Au-N(1)-C(11)-C(12)	67.4(7)	N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-56.9(9)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	56.6(8)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	52.8(9)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-52.7(9)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-52.9(8)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	53.1(9)	C(21)-N(2)-C(25)-C(24)	-60.7(8)
C(11)-N(1)-C(15)-C(14)	59.0(8)	Au-N(2)-C(25)-C(24)	68.9(7)
Au-N(1)-C(15)-C(14)	-71.0(7)	C(23)-C(24)-C(25)-N(2)	56.6(8)
C(13)-C(14)-C(15)-N(1)	-56.3(8)	N(1)#1-Au#1-Au-N(1)	-141.2(4)
C(25)-N(2)-C(21)-C(22)	60.1(8)	N(1)#1-Au#1-Au-N(2)	39.6(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 $-x+2$, y , $-z+1.5$

Tab. 9.6.4 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 20

Au-N-C(1)-C(2)	179.90(19)	C(1)-C(2)-C(3)-C(2)#1	58.1(5)
N-C(1)-C(2)-C(3)	-51.1(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 $x, y, -z+1$

Tab. 9.6.5 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 25

C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	53.8(10)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-55.3(10)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-54.9(12)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	55.9(10)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	56.7(12)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-56.3(11)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-57.5(12)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	54.3(11)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	56.3(12)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	55.7(10)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-54.4(10)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-54.4(10)

Tabelle 9.6.6 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 26

C(31)-N(2)-N(1)-C(21)	103.4(6)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-56.2(11)
C(41)-N(2)-N(1)-C(11)	103.0(6)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	55.0(12)
C(31)-N(2)-N(1)-C(11)	-28.1(7)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-56.0(13)
C(41)-N(2)-N(1)-C(21)	-125.6(6)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	57.9(10)
C(41)-N(2)-N(1)-H(1)	-11.6	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	58.4(9)
C(31)-N(2)-N(1)-H(1)	-142.6	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-56.6(11)
C(21)-N(1)-N(2)-H(2)	-11.5	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	55.1(10)
C(11)-N(1)-N(2)-H(2)	-142.9	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-56.8(10)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	56.7(10)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	58.9(9)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-58.0(11)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-59.1(9)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	57.6(11)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	58.1(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-57.0(10)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-57.0(10)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-56.8(9)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	54.3(11)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	57.1(10)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-53.3(13)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-59.4(9)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	54.5(13)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	59.4(11)	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	-56.9(10)

Tab. 9.6.7 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 27

Au(1)-N(1)-C(11)-C(16)	-62.7(11)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	54.3(16)
Au(1)-N(1)-C(11)-C(12)	173.4(8)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-54.7(16)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	56.1(15)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	57.1(14)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	179.3(11)	N(2)-C(21)-C(26)-C(25)	178.4(9)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-58.0(17)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-60.5(13)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	59.6(18)	Au(2)-N(3)-C(31)-C(32)	58.6(11)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-57.9(17)	Au(2)-N(3)-C(31)-C(36)	-64.0(11)
N(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-179.6(10)	N(3)-C(31)-C(32)-C(33)	178.4(10)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-56.2(14)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-58.6(13)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	56.3(17)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	55.2(15)
Au(1)-N(2)-C(21)-C(26)	56.9(10)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-52.1(17)
Au(1)-N(2)-C(21)-C(22)	-65.2(10)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	53.7(18)
N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.0(9)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-56.2(15)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	58.3(13)	N(3)-C(31)-C(36)-C(35)	-177.4(10)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-55.0(15)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	58.8(14)

Tab. 9.6.8 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 32

O(4)-S(2)-N(5)-S(1)	-36.6(9)	Au(2)-N(3)-C(31)-C(32)	57.4(13)
O(3)-S(2)-N(5)-S(1)	-165.2(7)	Au(2)-N(3)-C(31)-C(36)	-63.5(13)
O(2)-S(1)-N(5)-S(2)	-34.8(8)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-55.5(17)
O(1)-S(1)-N(5)-S(2)	-163.0(6)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	55.0(19)
O(6)-S(3)-N(6)-S(4)	37.7(9)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-56(2)
O(5)-S(3)-N(6)-S(4)	168.0(6)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	57.7(19)
O(7)-S(4)-N(6)-S(3)	165.1(7)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-57.0(17)
O(8)-S(4)-N(6)-S(3)	36.6(9)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	57.3(18)
Au(1)-N(1)-C(11)-C(16)	-68.6(11)	Au(2)-N(4)-C(41)-C(42')	-85(3)
Au(1)-N(1)-C(11)-C(12)	53.7(11)	Au(2)-N(4)-C(41)-C(42)	-156.7(16)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-58.9(14)	Au(2)-N(4)-C(41)-C(46')	56(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	56.8(14)	Au(2)-N(4)-C(41)-C(46)	79.7(19)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-56.3(17)	C(46')-C(41)-C(42')-C(43')	57(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	55.0(17)	C(41)-C(42')-C(43')-C(44')	-55(4)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	58.6(14)	C(42')-C(43')-C(44')-C(45')	59(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-55.7(15)	C(43')-C(44')-C(45')-C(46')	-63(3)
Au(1)-N(2)-C(21)-C(26)	80.7(11)	C(44')-C(45')-C(46')-C(41)	66(3)
Au(1)-N(2)-C(21)-C(22)	-42.6(12)	C(42')-C(41)-C(46')-C(45')	-65(3)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	57.6(14)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	-65(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-55.5(15)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	54(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	54.8(16)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-62(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-55.9(15)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	73(2)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-57.6(14)	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	75(2)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	57.8(14)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	-76(2)

Tab. 9.6.9 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 33

O(1)-S-N(2)-S#1	-118.9(7)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-54.8(11)
O(2)-S-N(2)-S#1	111.9(6)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	53.2(12)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-56.7(10)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-54.3(11)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	56.5(11)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	56.5(10)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 $x, -y+1, z$

Tab. 9.6.10 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 36

N(2)-Au-Ag-N(3)	-92.8(5)	Au-N(1)-C(11)-C(12)	-161.0(11)
N(1)-Au-Ag-N(3)	88.0(4)	N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	3.7(18)
N(2)-Au-Ag-N(4)	87.7(5)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	19.0(19)
N(1)-Au-Ag-N(4)	-91.5(4)	C(11)-N(1)-C(14)-C(13)	37.7(18)
O(4)-S(2)-N(3)-S(1)	-41.7(9)	Au-N(1)-C(14)-C(13)	174.4(11)
O(3)-S(2)-N(3)-S(1)	-168.8(7)	C(12)-C(13)-C(14)-N(1)	-33.6(18)
O(1)-S(1)-N(3)-S(2)	-171.5(7)	C(24)-N(2)-C(21)-C(22)	-3(2)
O(2)-S(1)-N(3)-S(2)	-43.2(8)	Au-N(2)-C(21)-C(22)	-164.5(12)
O(5)-S(3)-N(4)-S(4)	-168.4(6)	N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-16.2(18)
O(6)-S(3)-N(4)-S(4)	-41.6(8)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	26.9(17)
O(8)-S(4)-N(4)-S(3)	-45.1(8)	C(21)-N(2)-C(24)-C(23)	20(2)
O(7)-S(4)-N(4)-S(3)	-175.5(7)	Au-N(2)-C(24)-C(23)	-178.9(12)
C(14)-N(1)-C(11)-C(12)	-26.3(18)	C(22)-C(23)-C(24)-N(2)	-28.7(18)

Tab. 9.6.11 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 37

O(111)-S(11)-N(1)-S(12)	-43.1(9)	O(321)-S(32)-N(3)-S(31)	37.4(9)
O(112)-S(11)-N(1)-S(12)	-171.5(7)	O(322)-S(32)-N(3)-S(31)	166.8(7)
O(121)-S(12)-N(1)-S(11)	-161.1(7)	O(312)-S(31)-N(3)-S(32)	164.9(6)
O(122)-S(12)-N(1)-S(11)	-32.8(9)	O(311)-S(31)-N(3)-S(32)	37.2(8)
C(14)-S(1)-C(11)-C(12)	37.0(10)	C(34)-S(3)-C(31)-C(32)	5.1(15)
Au(1)-S(1)-C(11)-C(12)	-69.3(9)	Au(3)-S(3)-C(31)-C(32)	105.5(13)
S(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-32.3(13)	S(3)-C(31)-C(32)-C(33)	-27.7(19)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	9.3(17)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	41(2)
C(12)-C(13)-C(14)-S(1)	18.5(16)	C(32)-C(33)-C(34)-S(3)	-37.1(18)
C(11)-S(1)-C(14)-C(13)	-32.7(11)	C(31)-S(3)-C(34)-C(33)	19.9(13)
Au(1)-S(1)-C(14)-C(13)	68.3(11)	Au(3)-S(3)-C(34)-C(33)	-86.8(12)
O(221)-S(22)-N(2)-S(21)	-167.8(7)	O(412)-S(41)-N(4)-S(42)	165.2(7)
O(222)-S(22)-N(2)-S(21)	-37.8(8)	O(411)-S(41)-N(4)-S(42)	35.2(9)
O(211)-S(21)-N(2)-S(22)	-44.0(8)	O(421)-S(42)-N(4)-S(41)	169.0(7)
O(212)-S(21)-N(2)-S(22)	-170.4(6)	O(422)-S(42)-N(4)-S(41)	38.9(9)
C(24)-S(2)-C(21)-C(22)	19.6(11)	C(44)-S(4)-C(41)-C(42)	16.3(13)
Au(2)-S(2)-C(21)-C(22)	-89.8(10)	Au(4)-S(4)-C(41)-C(42)	-93.7(12)
S(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-40.0(15)	S(4)-C(41)-C(42)-C(43)	-37.0(19)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	46.3(18)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	46(2)
C(22)-C(23)-C(24)-S(2)	-29.3(16)	C(42)-C(43)-C(44)-S(4)	-32(2)
C(21)-S(2)-C(24)-C(23)	5.4(12)	C(41)-S(4)-C(44)-C(43)	7.3(12)
Au(2)-S(2)-C(24)-C(23)	112.2(10)	Au(4)-S(4)-C(44)-C(43)	112.7(11)

Tab. 9.6.12 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 38

O(4)-S(3)-N-S(2)	38.2(5)	S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	39.3(9)
O(3)-S(3)-N-S(2)	167.7(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-53.3(10)
O(2)-S(2)-N-S(3)	25.4(5)	C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	40.5(9)
O(1)-S(2)-N-S(3)	154.8(3)	C(1)-S(1)-C(4)-C(3)	-14.8(7)
C(4)-S(1)-C(1)-C(2)	-13.3(7)	Au-S(1)-C(4)-C(3)	-123.6(6)
Au-S(1)-C(1)-C(2)	98.0(7)	S(1)-Au-Au#1-S(1)#1	-73.94(12)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x, y, -z+0.5

Tab. 9.6.13 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 39

O(1)-S(2)-N(1)-S(3)	-23.7(4)	S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-34.1(8)
O(2)-S(2)-N(1)-S(3)	-153.5(3)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	49.7(9)
O(3)-S(3)-N(1)-S(2)	-163.2(3)	C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	-41.1(7)
O(4)-S(3)-N(1)-S(2)	-33.6(4)	C(1)-S(1)-C(4)-C(3)	18.5(6)
C(4)-S(1)-C(1)-C(2)	8.1(6)	Au-S(1)-C(4)-C(3)	-90.5(5)
Au-S(1)-C(1)-C(2)	116.3(5)		

Tab. 9.6.14 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 39a

O(1)-S(3)-N(1)-S(4)	175.6(11)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-35(3)
O(2)-S(3)-N(1)-S(4)	44.3(13)	C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	31(2)
O(3)-S(4)-N(1)-S(3)	149.0(10)	C(1)-S(1)-C(4)-C(3)	-15.7(16)
O(4)-S(4)-N(1)-S(3)	17.6(14)	Au(1)-S(1)-C(4)-C(3)	94.6(14)
O(6)-S(5)-N(2)-S(6)	-41.9(13)	C(8)-S(2)-C(5)-C(6)	17(2)
O(5)-S(5)-N(2)-S(6)	-169.6(10)	Au(2)-S(2)-C(5)-C(6)	-92.7(19)
O(8)-S(6)-N(2)-S(5)	-15.6(13)	S(2)-C(5)-C(6)-C(7)	-34(3)
O(7)-S(6)-N(2)-S(5)	-147.8(10)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	36(4)
C(4)-S(1)-C(1)-C(2)	-0.9(16)	C(6)-C(7)-C(8)-S(2)	-19(3)
Au(1)-S(1)-C(1)-C(2)	-110.1(14)	C(5)-S(2)-C(8)-C(7)	1(2)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	21(3)	Au(2)-S(2)-C(8)-C(7)	111.5(17)

Tab. 9.6.15 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 40a

Se(1)-Au-P(2)-C(1)	39.8(2)	Se(1)-P(1)-C(1)-P(2)	41.6(4)
Se(2)-Au-P(4)-C(2)	-0.2(2)	C(41)-P(2)-C(1)-P(1)	69.9(4)
C(1)-P(1)-Se(1)-Au	-8.3(2)	C(31)-P(2)-C(1)-P(1)	-179.7(3)
P(2)-Au-Se(1)-P(1)	-17.37(8)	Au-P(2)-C(1)-P(1)	-60.3(4)
C(2)-P(3)-Se(2)-Au	-46.0(3)	C(51)-P(3)-C(2)-P(4)	177.2(3)
P(4)-Au-Se(2)-P(3)	23.44(7)	Se(2)-P(3)-C(2)-P(4)	55.4(4)
C21a-P(1)-C(1)-P(2)	-80.7(16)	C(71)-P(4)-C(2)-P(3)	97.1(4)
C(11)-P(1)-C(1)-P(2)	164.1(4)	C(81)-P(4)-C(2)-P(3)	-152.5(3)
C21b-P(1)-C(1)-P(2)	-85.2(12)	Au-P(4)-C(2)-P(3)	-30.0(4)

Tab. 9.6.16 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 40b

P(2)-Au-Se(1)-P(1)	-4.05(10)	C(31)-P(2)-C(1)-P(1)	-83.5(6)
P(4)-Au-Se(2)-P(3)	-3.44(11)	C(41)-P(2)-C(1)-P(1)	166.5(5)
Au-Se(1)-P(1)-C(1)	28.7(3)	Au-P(2)-C(1)-P(1)	46.0(6)
Se(1)-Au-P(2)-C(1)	-20.5(4)	C(51)-P(3)-C(2)-P(4)	75.8(6)
Au-Se(2)-P(3)-C(2)	27.6(3)	C(61)-P(3)-C(2)-P(4)	-172.1(5)
Se(2)-Au-P(4)-C(2)	-20.7(4)	Se(2)-P(3)-C(2)-P(4)	-50.7(5)
C(11)-P(1)-C(1)-P(2)	-173.8(5)	C(81)-P(4)-C(2)-P(3)	-80.6(6)
C(21)-P(1)-C(1)-P(2)	74.8(6)	C(71)-P(4)-C(2)-P(3)	169.5(5)
Se(1)-P(1)-C(1)-P(2)	-51.4(6)	Au-P(4)-C(2)-P(3)	45.6(5)

Tab. 9.6.17 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 42a

P(2)-Ag-Se(1)-P(1)	14.64(9)	C(41)-P(2)-C(1)-P(1)	91.8(5)
Se(2)-Ag-Se(1)-P(1)	-98.83(8)	C(31)-P(2)-C(1)-P(1)	-161.2(5)
Ag-Se(1)-P(1)-C(1)	-36.8(3)	Ag-P(2)-C(1)-P(1)	-32.0(5)
Se(1)-Ag-P(2)-C(1)	6.8(3)	C(61)-P(3)-C(2)-P(4)	-66.4(5)
Ag-Se(2)-P(3)-C(2)	-44.5(3)	C(51)-P(3)-C(2)-P(4)	179.8(4)
P(2)-Ag-P(4)-C(2)	-117.5(3)	C(71)-P(4)-C(2)-P(3)	94.9(5)
Se(2)-Ag-P(4)-C(2)	4.9(3)	C(81)-P(4)-C(2)-P(3)	-155.8(4)
C(11)-P(1)-C(1)-P(2)	170.9(4)	Ag-P(4)-C(2)-P(3)	-34.6(5)
C(21)-P(1)-C(1)-P(2)	-76.5(6)		

Tab. 9.6.18 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 42b

P(2)-Ag-Se(1)-P(1)	-13.28(8)	C(41)-P(2)-C(1)-P(1)	-92.3(4)
P(4)-Ag-Se(2)-P(3)	-18.55(7)	C(31)-P(2)-C(1)-P(1)	160.6(3)
Ag-Se(1)-P(1)-C(1)	35.0(2)	Ag-P(2)-C(1)-P(1)	33.1(4)
Se(1)-Ag-P(2)-C(1)	-8.0(2)	C(51)-P(3)-C(2)-P(4)	68.5(4)
Ag-Se(2)-P(3)-C(2)	42.5(2)	C(61)-P(3)-C(2)-P(4)	-178.5(3)
Se(2)-Ag-P(4)-C(2)	-5.5(2)	Se(2)-P(3)-C(2)-P(4)	-56.0(4)
C(21)-P(1)-C(1)-P(2)	-171.8(3)	C(81)-P(4)-C(2)-P(3)	-94.5(4)
C(11)-P(1)-C(1)-P(2)	76.4(4)	C(71)-P(4)-C(2)-P(3)	157.3(3)
Se(1)-P(1)-C(1)-P(2)	-49.0(4)	Ag-P(4)-C(2)-P(3)	34.6(4)

Tab. 9.6.19 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 45

Se-Zn-P(2)-C(1)	-0.4(3)	C(11)-P(1)-C(1)-P(2)	67.8(5)
C(1)-P(1)-Se-Zn	47.7(3)	C(21)-P(1)-C(1)-P(2)	-177.8(4)
P(2)-Zn-Se-P(1)	-23.50(8)	C(31)-P(2)-C(1)-P(1)	-94.0(5)
Zn-P(2)-C(1)-P(1)	31.8(5)	C(41)-P(2)-C(1)-P(1)	155.5(4)
Se-P(1)-C(1)-P(2)	-56.7(5)		

Tab. 9.6.20 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 49

P(1)#1-Ag-P(2)-C(31)	13.9(3)	C(21)-P(1)-C(1)-P(2)	-82.2(2)
P(1)#1-Ag-P(2)-C(41)	-108.4(3)	C(11)-P(1)-C(1)-P(2)	166.3(2)
P(1)#1-Ag-P(2)-C(1)	133.9(3)	Ag#1-P(1)-C(1)-P(2)	45.0(2)
C(31)-P(2)-C(1)-P(1)	70.2(2)	C(1)-P(2)-P(1)#1-C(1)#1	51.7(2)
C(41)-P(2)-C(1)-P(1)	-177.4(2)	Ag-P(2)-P(1)-Ag#1	-8.92(4)
Ag-P(2)-C(1)-P(1)	-55.3(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1, -y+1, -z+1

Tab. 9.6.21 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 50

C(11)-P-C(1)-P#1	-40.84(15)	Se-P-C(1)-P#1	85.05(8)
C(21)-P-C(1)-P#1	-151.98(15)	Se-P-P#1-Se#1	148.12(7)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1, y, -z+0.5

Tab. 9.6.22 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 51

C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	57.6(3)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-55.5(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-56.9(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	55.0(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	54.8(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-54.6(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-53.7(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	55.5(3)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-56.6(3)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	56.4(3)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	54.9(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-56.7(3)

Tab. 9.6.23 Ausgewählte Torsionswinkel [°] für 53

C(4)-S(1)-C(1)-C(2)	-3(4)	S(1)-Au(1)-Au(2)-S(2)	42.2(4)
Au(1)-S(1)-C(1)-C(2)	-110(4)	Au(1)#1-Au(1)-Au(2)-Au(2)#2	-155.04(12)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	15(6)	C(8)-S(2)-C(5)-C(6)	-14(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-22(7)	Au(2)-S(2)-C(5)-C(6)	94(3)
C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	18(6)	S(2)-C(5)-C(6)-C(7)	31(5)
C(1)-S(1)-C(4)-C(3)	-7(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-35(6)
Au(1)-S(1)-C(4)-C(3)	98(3)	C(6)-C(7)-C(8)-S(2)	22(5)
C(11)-Au(1)-Au(2)-C(21)	44.1(7)	C(5)-S(2)-C(8)-C(7)	-2(4)
S(1)-Au(1)-Au(2)-C(21)	-135.8(6)	Au(2)-S(2)-C(8)-C(7)	-110(3)
C(11)-Au(1)-Au(2)-S(2)	-137.9(6)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+0.5, -y+1.5, z; #2 -x+0.5, -y+0.5, z

Danksagung

Neben Herrn Prof. Dr. Peter G. Jones gilt mein Dank insbesondere Herrn Dr. Carsten Thöne und den Herren Dipl.-Chem. Stefan Jäger und Dipl.-Chem. Jörg Laube sowie den „assozierten“ Arbeitskreismitgliedern für die anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit sowie Herrn Andreas Weinkauf für seinen unermüdlichen Einsatz zur Aufrechterhaltung der Funktionsfähigkeit der Diffraktometer.

Frau cand.-Chem. S. Friedrichs danke ich für die Röntgenstrukturanalyse-Daten zu Verbindung **35**.

Herrn Prof. Dr. Armand Blaschette und Herrn Dipl.-Chem. Oliver Moers danke ich für die Überlassung der Silber-disulfonamide.

Herrn Dr. Paul R. Raithby und Herrn Dr. Gregory P. Shields (Univ. Cambridge) danke ich für die Einweisung in das Programmsystem der Cambridge Crystallographic Database vor Ort, sowie für die hilfreiche Diskussion der Graphensätze.

Weiterhin danke ich Frau G. Krafft, Frau M. Monien, Frau U. Heise und Frau H. Heil für die Durchführung der Elementaranalysen; Herrn Prof. Dr. L. Ernst sowie Frau I. Rübesamen und Frau P. Holba-Schulz für die Aufnahme der NMR-Spektren; Herrn Dr. H. M. Schiebel, Frau D. Döring und Herrn Dr. U. Papke für die Aufnahme der Massenspektren; Herrn I. Kurz für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren; Herrn H.-H. Johannes für die Aufnahme der Lumineszenzspektren.

Ebenfalls danke ich Herrn T. Kaschner, Herrn R. Gruß und Herrn M. Kruse (Chemikalienlager); Herrn W. Küstermann und Herrn H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt); Herrn B. Heinemann und Herrn J. Gebhardt (feinmechanische Werkstatt); Herrn I. Lippok (elektronische Werkstatt); Herrn H. Schaub (Praktikumsvorbereitung) sowie Frau B. Kamrath und Frau I. Kossebau (Sekretariat) für die Aufrechterhaltung der ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Außerdem möchte ich allen Mitarbeitern am Institut für Anorganische und Analytische Chemie für ihre Hilfsbereitschaft, die unterhaltsamen Diskussionsrunden und das angenehme Arbeitsklima danken.

Besonders danken möchte ich meinem Lebensgefährten Klaus Zimmermann und meinen Eltern, die mich stets unterstützt und ermutigt haben, sowie Frau Uschi Pein und allen Freunden für die wunderbare Zeit in Braunschweig.

Lebenslauf

Birte Ahrens

Geburtstag 14. September 1969

Geburtsort Helmstedt

Eltern Dr. Wolfgang Ahrens

Helga Ahrens, geb. Reineke

Staatsangehörigkeit deutsch

Familienstand ledig

Schulbildung

1976 - 1980	Grundschule „Am Geitelplatz“
1980 - 1982	Orientierungsstufe „Wallstraße“
1982 - 1989	Gymnasium „Große Schule“ jeweils Wolfenbüttel

Abitur 10. Mai 1989

Studium Technische Universität Braunschweig
Lehramt an Gymnasien -
Chemie und Mathematik
Okt. 1989 - Mai 1995

1. Staatsexamen 22. Mai 1995

Promotion Juli 1995 - Februar 1999,
unter Anleitung von Prof. Dr. Peter G. Jones am Inst. für
Anorg. und Analyt. Chemie, TU BS

Lehrtätigkeit am Inst. für Anorg. und Analyt. Chemie, TU BS, als
Wissenschaftliche Hilfskraft (Sep. - Dez. 1995) und
Wissenschaftliche Angestellte (Jan. 1996 - Mai 1999)

Forschungsaufenthalt an der University of Cambridge in
der Gruppe von Dr. P. R. Raithby, Sep. 1998